

Neue photopolymere Materialien zur holographisch — optischen Informationsaufzeichnung:

**Photochemische und photophysikalische Untersuchungen
zu holographischen Gitterbildungsmechanismen**

Disbui. München

Judith Pinsl

1987

Neue photopolymere Materialien
zur holographisch – optischen Informationsaufzeichnung:
Photochemische und photophysikalische Untersuchungen
zu holographischen Gitterbildungsmechanismen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig – Maximilians – Universität München

vorgelegt von
Judith Pinsl

Februar 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Chr. Bräuchle

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 6. 1987

Meinen Eltern,
die mir früh die Freiheit gewährten, meine Entscheidungen
selbst zu treffen und mich in allen Schritten unterstützten,

und Ludwig,
der während dieser Arbeit Freude und Kummer gleichermaßen
mit mir teilte und auf diese Weise beträchtlich zum Gelingen
der Arbeit beitrug.

Um sein Nichtwissen zu wissen
ist das Höchste.....

(Lao-tse, aus Spruch 71)

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Chr. Bräuchle für die Themenstellung, seine stetige verständnisvolle Unterstützung, eine Vielzahl an anregenden Diskussionen und die Möglichkeit, sehr selbständig wissenschaftlich zu arbeiten,

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer für sein fürsorgliches Interesse und seine wohlwollende Unterstützung,

Fred – Walter für seine freundschaftliche Anteilnahme, die weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausreichte,

Manfred für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit,

Hana, Alois, Thomas und Frank für ihre stete Hilfsbereitschaft,

Marek für seine Hilfe bei der Präparation zahlreicher chemischer Verbindungen,

Angelika und Fr. Treuheit für das freundschaftliche Entgegenkommen und den großen Einsatz bei der Anfertigung von Zeichnungen und Tabellen,

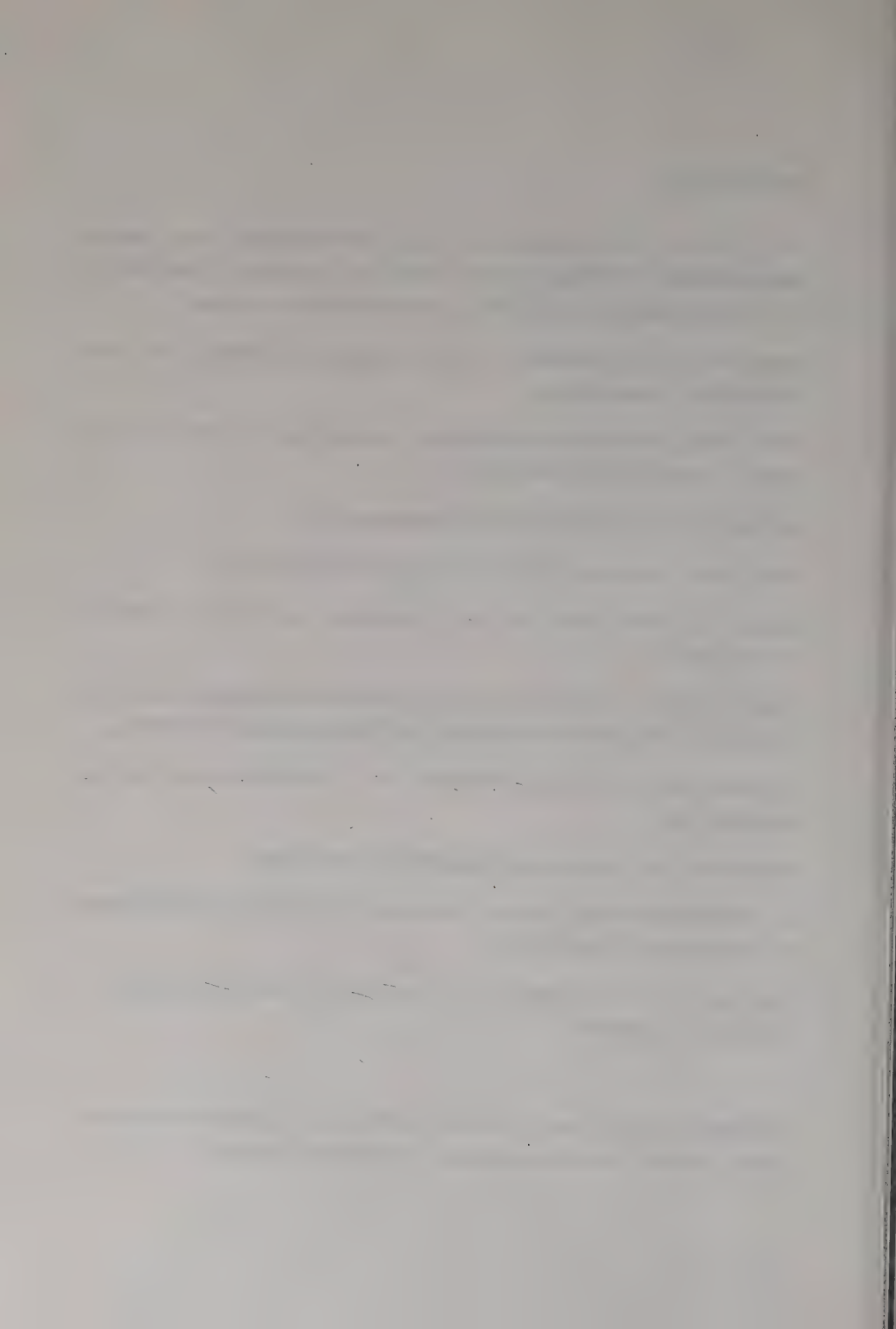
den Mitarbeitern der feinmechanischen und Elektronikwerkstatt für ihre geduldige Hilfe,

allen Mitarbeitern für die gute Atmosphäre im Arbeitskreis,

der Volkswagenstiftung und dem Consortium für Elektrochemische Industrie für die finanzielle Unterstützung

sowie der Fa. Ciba Geigy für die großzügige Überlassung zahlreicher chemischer Substanzen.

Außerdem möchte ich allen Frauen im Institut für die weibliche Komponente danken, die sie in die vorherrschende "Männerwelt" einbringen.



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Optische Speichermethoden	5
2.1	Optische Punktspeichertechnik	5
2.2	Spektrales Lochbrennen	8
2.3	Holographische Informationsaufzeichnung	11
3.	Das holographische Gitterexperiment zur Untersuchung und Entwicklung neuer holographischer Aufzeichnungsmaterialien	16
3.1	Erzeugung und Detektion des holographischen Gitters	16
3.1.1	Das Interferenzmuster zweier ebener Wellen	16
3.1.2	Die Antwort des Materials: Eine Modulation der optischen Eigenschaften	22
3.1.3	Die Beugungsamplituden und die Beugungseffizienz des holographischen Gitters	22
3.2	Mechanismen für die Bildung permanenter holographischer Gitter	27
3.2.1	Das holographische Gitter: hervorgerufen durch eine photochemische Reaktion	28
3.2.1.1	Das photophysikalische Termschema einer Photoreaktion	28
3.2.1.2	Phasen- und Amplitudengitter als Folge der Konzentrationsgitter von Photoedukt und Photoprodukt	32
3.2.2	Das holographische Gitter: hervorgerufen durch einen photomechanischen Effekt	36
3.2.3	Das holographische Gitter: hervorgerufen durch eine photoinduzierte Änderung der molekularen Orientierung in der Matrix	38

3.3	Beugungsamplituden und Beugungseffizienz des holographischen Gitters als Funktion der Wellenlänge	40
3.4	Die phaseninsensitive Gittermethode	45
3.4.1	Das Grundprinzip der experimentellen Anordnung	45
3.4.2	Die Informationsinhalte	48
3.5	Kriterien zur Charakterisierung eines Materials zur holographischen Aufzeichnung	50
4.	Zwei – Photonen Vier – Niveau (2P4N) Materialien zur holographischen Aufzeichnung im nahen Infrarot	56
4.1	Das Phasengitter eines photochemischen Zwei – Photonen Vier – Niveau Mechanismus	56
4.2	Holographische Aufzeichnung in Poly(alkyl – α – cyanoacrylat)	58
4.2.1	Die Experimente	59
4.2.2	Der Mechanismus der Photoreaktion	61
4.2.3	Das Reaktionsschema	64
4.2.4	Variation der Detektionswellenlänge zur Bestimmung des Gitterbildungsmechanismus	70
4.2.5	Vergleich mit anderen photopolymeren Materialien zur holographischen Aufzeichnung	75
4.3	Die Photoreaktion von Aryloxiranen	77
4.4	Grundsätzliche Überlegungen zu weiteren bekannten 2P4N Reaktionen	85
5.	Phasenmodulierte Holographie (PMH): Eine neue Technik zur Untersuchung von Photochemie und Gitterbildungsmechanismus	87
5.1	Bisher durchgeführte Gitterexperimente mit phasensensitiver Detektion	87

5.2	Phasenmodulation und phasensensitive Detektion in der cw – holographischen Technik	90
5.2.1	Rigorose Theorie	90
5.2.2	Näherung für geringe Modulation	94
5.3	Das Gitterwachstum unter phasenmodulierten Bedingungen	97
5.4	Die Zweistrahlmodifikation des Experiments	99
5.5	Die Empfindlichkeit der PMH – und PIH – Methode	102
5.5.1	Rauschbeiträge zum PMH – Signal	102
5.5.2	Die Empfindlichkeit der PMH – Methode bei fundamentalem Rauschen	104
5.5.3	Die Empfindlichkeit der PMH – Methode bei technischem Rauschen	106
5.5.4	Die Empfindlichkeit der PIH – Methode	108
5.6	Das Experiment	109
5.6.1	Die Apparatur	109
5.6.2	Die Eichung der PMH – Wachstumskurven	111
5.6.3	Die elektro – optische Phasenmodulation	112
5.6.4	Vergleichenden PIH – Experimente	113
5.7	Ergebnisse und Diskussion	113
5.7.1	Quantitative Auswertung von PMH – Wachstums – kurven	113
5.7.2	Untersuchung komplizierter Reaktionsmechanismen	116
5.7.3	Experimentell nachgewiesene Empfindlichkeit der PMH – Methode	117
5.8	Zusammenfassung und Ausblick	119
5.8.1	Charakteristische Eigenschaften der PMH – Methode	119
5.8.2	PMH zur Untersuchung nichtlinearer Effekte	121
5.8.3	PMH zum Studium der Elektron – Phonon – Kopplung	125

6.	Tertiäre Nitrosoalkane als photoreaktive Komponente eines holographischen Aufzeichnungsmaterials mit Infrarotempfindlichkeit	127
6.1	Bisherige Untersuchungen zur Photochemie der C – Nitrosoverbindungen	127
6.2	Experimente zur Untersuchung und Charakterisierung einer neuen Klasse von Photopolymeren aus Nitroso – verbindungen in Poly(alkyl – α – cyanoacrylaten)	130
6.2.1	Auswahl und Herstellung der Proben	130
6.2.2	Absorptions (AS) – und Transmissions – spektroskopie (TS)	132
6.2.2.1	Experimentelle Anordnung	132
6.2.2.2	Die Bestimmung photochemischer Quanten – ausbeuten aus der TS	133
6.2.3	Die PIH – Experimente	134
6.2.4	Die PMH – Experimente	134
6.3	Die Photolyse von C – Nitrosoverbindungen in einer Matrix aus Poly(alkyl – α – cyanoacrylat)	134
6.3.1	Das Dimerisierungsverhalten der Nitroso – verbindungen	136
6.3.2	Aktivierungsenergien und Quantenausbeuten der Photolyse	137
6.3.3	Der Mechanismus der Reaktion	142
6.4	Der Gitterbildungsmechanismus	145
6.4.1	Wellenlängenabhängige Detektion des Gitter – wachstums mit der PIH	145
6.4.2	Untersuchung des photomechanischen Matrix – effekts mit der PMH	149
6.5	Die charakteristischen Daten für die neuen Materialien zur holographischen Aufzeichnung	154
6.6	2P4N oder 1P2N (1P3N) Photochemie für IR – empfindliche Aufzeichnungsmaterialien: Ein	

Vergleich der beiden Mechanismen	158
7. Kationisch induzierte Vernetzung von Epoxidgruppen zur photomechanischen Verstärkung durch Dichteerhöhung	160
7.1 Epoxidharze in Oberflächen – Beschichtungs – technologien	160
7.2 Photoinitiatoren zur Epoxidgruppenvernetzung	163
7.2.1 Aryldiazoniumverbindungen	163
7.2.2 Arylsulfoniumverbindungen	167
7.2.3 Eisen – Arenverbindungen	169
7.3 Experimentelles Vorgehen	171
7.3.1 Auswahl und Herstellung der Initiator/Epoxid Systeme	171
7.3.2 Konzeption der Experimente zur Untersuchung der verschiedenen Initiator/Epoxid Systeme	172
7.4 Ergebnisse und Diskussion für die Systeme aus Pyrendiazoniumverbindungen und Epoxiden	173
7.4.1 Das photochemisch erzeugte holographische Gitter	173
7.4.1.1 Die experimentell ermittelten Beugungs – amplituden des holographischen Gitters als Funktion der Wellenlänge	173
7.4.1.2 Grundsätzliche Überlegungen zum reinen photo – chromen holographischen Aufzeichnungsmaterial	186
7.4.2 Das photomechanisch erzeugte holographische Gitter	189
7.5 Ergebnisse und Diskussion für die Systeme aus Diphenyl – 2,5 – Dimethylphenyl – Sulfoniumver – bindungen in Poly(glycidylmethacrylat)	196
7.6 Ergebnisse und Diskussion für das System aus Pyren – Cyclopentadienyl – Eisen – Hexafluoro – phosphat in Poly(glycidylmethacrylat)	201
7.7 Zusammenfassung und Ausblick	203

8.	Kationisch induzierte Spaltungsreaktionen zur photo- mechanischen Verstärkung durch Dichteverringern	209
8.1	Die Photodepolymerisation von Poly(phthal- säuredialdehyd)	209
8.2	Stand der Untersuchungen	210
9.	Flüssigkristalline Polysiloxane (LCPS) zur optischen Speicherung	214
9.1	Ergebnisse und Diskussion der holographischen Gitterexperimente	216
9.2	LCPS als zweidimensionale optische Punktspeichermaterialien	222
9.2.1	Experimentelles	223
9.2.2	Schwellenenergien und Schreibrate in LCPS/CB	225
9.3	Zusammenfassung und Ausblick	231
10.	Zusammenfassung	233
11.	Literaturverzeichnis und Anmerkungen	239

1. Einleitung

Die Speicherung von maschinenlesbarer Information ist in unserer heutigen Gesellschaft von fundamentaler Bedeutung. Dreißig Jahre lang setzte man Datenspeicherung gleich mit magnetischer Datenspeicherung /1,2/. Seit Ende der 60iger Jahre wendet man sich als Folge der Entwicklung des Lasers in den Bereichen von Forschung und Entwicklung zunehmend der optischen Speicherung zu. Sie weist vor allem in drei Punkten entscheidende Vorteile gegenüber der magnetischen Speicherung auf, nämlich höhere Speicherdichten, höhere Datentransferraten und geringere mechanische Anforderungen an das Speichermedium, d.h. niedrigere Kosten/2 – 5/.

Im Bereich der optischen Speichermedien verschiebt sich der Blickpunkt des Interesses immer weiter hin zu organischen Materialien auf polymerer Basis /6 – 9/. Dies liegt in einer Reihe charakteristischer Eigenschaften solcher Materialien begründet. Dazu zählen geringe Herstellungskosten, die Vielfalt der photochemischen /10/ und photophysikalischen Prozesse /11,12/ und der einfachere und deshalb schnellere Speicherprozeß, der keinen naßchemischen Entwicklungsschritt erfordert. Letzteres erlaubt im Regelfall einen direkten Zugriff auf die gespeicherte Information gleich nach der Aufzeichnung.

Mit der Entwicklung der im nahen Infrarot emitierenden Halbleiterlaser /13/, die besonders kostengünstig und durch ihre geringe Größe außerordentlich gut handhabbar sind, bekam die optische Speichertechnologie einen neuen Anstoß. Halbleiterlaser werden in optischen Speichersystemen als Quelle für Schreib- und Lesestrahl eingesetzt /1,2,4,5/. Vor diesem Hintergrund erfordert die Forschung im Bereich neuer organischer Speichermedien einen erweiterten Ansatz, nämlich die Entwicklung von Systemen mit einer spektralen Empfindlichkeit im nahen Infrarot.

Es existieren drei unterschiedliche Prinzipien optischer Speicherung, die zweidimensionale Punktsteichertechnik /1 – 5/, die dreidimensionale Technik des spektralen Lochbrennens /14,15/ und die ebenfalls dreidimensionale Technik der holographischen Informationsaufzeichnung /7,16 – 18/. In den beiden letztgenannten Techniken erreicht man wegen der erweiterten Dimension eine beträchtlich höhere Speicherdichte als in der reinen Punkt-

speichertechnik. Die holographische Technik bietet dabei das technisch einfacher zu realisierende Konzept gegenüber der spektralen Lochbrenntechnik, die nur bei der Temperatur von flüssigem Helium möglich ist. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt auf die Entwicklung neuer photopolymerer Materialien zur holographischen Informationsaufzeichnung gelegt.

Die Untersuchung von photophysikalischen Prozessen hat im Arbeitskreis eine lange Tradition /19/. Holographische Gitterexperimente wurden zusätzlich in den letzten Jahren entwickelt und eingesetzt, um photochemische Reaktionen zu untersuchen /20–23/. Mit cw-Gitterexperimenten kann man u.a. Reaktionsschema /24,25/, Reaktionsmechanismus /26,27/ und photochemische Quantenausbeute /28,29/ ermitteln, um nur einige wenige der bestimmbar Parameter einer Photoreaktion zu nennen. Mit Einzelpuls-Gitterexperimenten lassen sich eine Vielzahl von Aussagen über die Dynamik verschiedenster Prozesse gewinnen. Als Beispiel seien die Relaxationsraten von angeregten, an einer Photoreaktion beteiligten, Zuständen genannt. Kombiniert man das Einzelpuls-Gitterexperiment mit einem cw-Gitterexperiment, dann kann man die Geschwindigkeitskonstante des photochemischen Schrittes der Reaktion ermitteln /30–32/.

Von einem umgekehrten Standpunkt aus lassen sich die Gitterexperimente in geeigneter Weise dazu verwenden, ein neues holographisches Aufzeichnungsmaterial zu entwickeln und zu optimieren /7,20,33–45/. Dies erfordert einmal eine detaillierte Untersuchung der im Material ablaufenden photochemischen Prozesse und zum zweiten ein genaues Studium des Gitterbildungsmechanismus, der sich vom photochemischen Mechanismus deutlich unterscheiden kann. Letzteres sollte an Hand eines neu entwickelten cw-Gitterexperiments mit durchgestimmter Detektionswellenlänge gezeigt werden.

Zeitgleich mit dieser Arbeit wurde im Arbeitskreis eine völlig neue phasensensitive cw-Gittermethode entwickelt /46/. Diese Methode erlaubt viel genauer als die bisherige phaseninsensitive Methode die Untersuchung und Charakterisierung des Gitterbildungsmechanismus und gleichzeitig die Bestimmung der photochemischen Parameter des holographischen Aufzeichnungsmaterials. Ihre spezifischen Eigenschaften sollten hier demonstriert wer-

den. Dazu gehört auch eine Empfindlichkeitsverbesserung gegenüber der phaseninsensitiven Gittermethode um typisch acht Größenordnungen.

Bisher existieren bereits eine Reihe photopolymerer holographischer Speichermaterialien /7,17,18,33-41/, die auf unterschiedlichen photochemischen Mechanismen aufbauen. Sie sind jedoch alle deutlich unempfindlicher als die konventionellen Materialien auf der Basis von Silberhalogenidemulsionen /33/. Die spektrale Empfindlichkeit aller bisher bekannten Aufzeichnungsmaterialien endet typischerweise bei etwa 630 nm /17,33,39-41/. So stellte sich in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, neue organische Materialien zu entwickeln, die diese beiden Nachteile überwinden.

Seit 1981 existiert das Konzept einer neuen Klasse holographischer Aufzeichnungsmaterialien, die auf Grund eines spezifischen Mehrquantenmechanismus eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften aufweisen und nach theoretischen Überlegungen zu einer spektralen Empfindlichkeit im nahen Infrarot führen können /42/. Die Verbindungsreihe der α -Diketone ist bisher das einzige Beispiel für ein solches Zwei-Photonen Vier-Niveau Material und auch das einzige Beispiel für ein infrarotempfindliches holographisches Aufzeichnungsmaterial überhaupt /43-45/. Davon ausgehend, sollte in dieser Arbeit nach weiteren organischen Verbindungsklassen gesucht werden, die basierend auf einem Zwei-Photonen Vier-Niveau Mechanismus ein möglichst effizientes holographisches Aufzeichnungsmaterial mit spektraler Empfindlichkeit im Infrarot bilden können.

Da aus grundsätzlichen Erwägungen ein Ein-Photonen Material einen höheren Wirkungsquerschnitt verspricht als ein Zwei-Photonen Material, wurde versucht, eine geeignete Photoreaktion zu finden und ein Material zu konzipieren, das neben der erweiterten spektralen Empfindlichkeit eine so hohe Photoempfindlichkeit aufweist, daß tatsächlich eine holographische Aufzeichnung mit einem Halbleiterlaser möglich wird. Die phasensensitive Gittermethode wurde dabei erstmalig angewendet, um dieses Material detailliert zu untersuchen, zu charakterisieren und zu optimieren.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde erkannt, daß zur Entwicklung eines effizienten holographischen Speichermaterials der rein photochemische Blickwinkel auf die photoreaktive Komponente nicht genügt, sondern daß

begleitende Verstärkungseffekte in der polymeren Matrix in die Konzeption eines erfolgversprechenden Materials miteinbezogen werden müssen. Unter diesem Gesichtspunkt wurde gezielt nach polymeren Matrizen gesucht, die sowohl eine chemische als auch eine photomechanische Verstärkung versprechen, wenn darin geeignete Photoreaktionen induziert werden.

In jüngster Zeit werden zunehmend flüssigkristalline Phasen hinsichtlich ihrer Eignung als optische Speichermaterialien untersucht /2,47 - 49/. Flüssigkristalle bieten die Möglichkeit, darin über eine photoinduzierte Veränderung des anisotropen Brechungsindex ein anisotropes Phasengitter zu erzeugen /50,51/. Dies sollte ebenfalls als Verstärkungseffekt nutzbar sein. Deshalb wurden in dieser Arbeit cholesterische flüssigkristalline Polysiloxane als holographische Aufzeichnungsmaterialien untersucht. Daneben sollte die Verwendbarkeit dieser polymeren flüssigkristallinen Phasen als zweidimensionale optische Punktpeicher demonstriert werden.

Als Konsequenz der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und ihrer Ergebnisse sollte am Ende eine klar umrissene Vorstellung davon gewonnen werden, welche Eigenschaften ein effizientes photopolymeres Material zur holographischen Aufzeichnung in sich vereinen muß, und wie sie erreicht werden können. Auf dieser Grundlage sollte es dann möglich sein, das geeignete Material für eine spezifische Anforderung maßzuschneidern.

2. Optische Speichermethoden

Schon in der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die optische Informationsspeicherung inzwischen für Forschung und Entwicklung von zunehmendem Interesse ist. Die zweidimensionale Punktspicherteknik hat bereits wirtschaftliche Bedeutung erlangt und ist kommerziell erhältlich. Ein wichtiger Unterschied zwischen magnetischer und optischer Speichertechnologie liegt im Speichermodus. Magnetische Speichertechnik ist in jedem Fall reversibel /1/. Optische Speichertechnik bietet, abhängig vom jeweiligen Speichermedium, drei Möglichkeiten /1-4/, den Read-Only Modus, den Write-Once Modus und die reversible Speicherung. Je nach Anwendung ist es sinnvoll, die entsprechende Technik auszusuchen.

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über Write-Once und reversible optische Speichermethoden, die zugehörigen Speichermaterialien, sowie einzelne Anwendungsmöglichkeiten gegeben. In allen optischen Technologien ist es von Vorteil, wenn die Aufzeichnung und das Auslesen der Information mit Halbleiterlasern erfolgen kann. Das bedeutet, daß optische Speichermedien im Infrarot beschreibbar und lesbar sein sollten.

2.1. Optische Punktspicherteknik

Die Speichermedien, die in der optischen Punktspicherteknologi verwendet werden, bestehen prinzipiell aus einer aktiven Schicht und einem Substrat. In die aktive Schicht wird die Information eingeschrieben. Die Informationsaufzeichnung und das Auslesen erfolgt mit einem Laserstrahl. Abb. 2.1 illustriert das Schema eines Ausleseprozesses über Reflexion. Der reflektierte Anteil des Lesestrahls erfährt an der aktiven Schicht des Speichermediums eine Änderung in Intensität oder Polarisation, je nachdem ob eine logische 0 oder 1 eingeschrieben ist. Die Änderung wird mit der geeigneten optischen Anordnung detektiert.

Abb. 2.2 zeigt mögliche Strukturen der aktiven Schicht eines optischen Punktsppeichermediums und die zugehörigen Aufzeichnungsmechanismen. Struktur und Mechanismen in Abb. 2e und 2f sind reversibel /59,60/. Bei den reversiblen Prozessen treten zum Teil noch große technische Schwierigkeiten auf, wie ein schlechtes Signal-zu-Rauschverhältnis oder

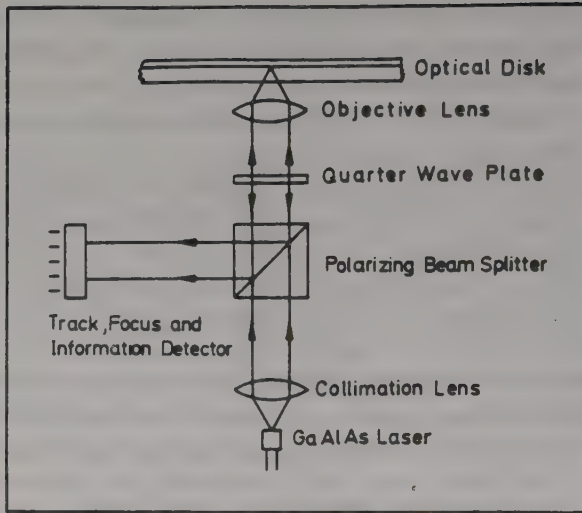
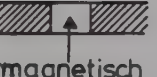


Abb.2.1 Schematische Darstellung des Schreib- und Leseprozesses in optischen Speichersystemen

eine begrenzte Anzahl von möglichen Lösch- und Schreibzyklen. Alle Punktspeichermedien müssen eine scharfe Schwelle in der Empfindlichkeit besitzen, die es erlaubt, daß das Auslesen mit einem Strahl geringerer Intensität bei der gleichen Wellenlänge wie die Aufzeichnung erfolgen kann.

In optischen Punktspeichermaterialien können beugungsbegrenzte Speicherdichten von ungefähr 10^8 bit/cm² und Datentransferraten > 10 Megabite/sec erreicht werden /1/, wenn die im nahen Infrarot emittierenden Halbleiterlaser zum Schreiben und Lesen benutzt werden. Diese gegenüber magnetischen Medien hohen Werte sprechen für einen bevorzugten Einsatz von optischer Punktspeichertechnik im Write-Once Modus, etwa zur Erstellung von Archiven oder permanenten Datenbasen /1-5/. Bei der reversiblen Speichertechnik hingegen ist nach wie vor umstritten, ob die

		Material	Aufzeichnungsmechanismus	Referenz
a)		Legierung aus Te, Se, As, Sb Infrarotfarbstoffe	physikalische Ablation durch Schmelzen, Verdampfen, Zersetzung +)	53 54
b)		Rh/Si	Legierungsbildung durch Erhitzen	55
c)		Ge	Zerstörung der Textur durch Schmelzen	56
d)		Gold-legierung auf Polymer	Blasenbildung durch Gasentwicklung oder irreversible Ausdehnung der Metallschicht +)	57
e)		Te in TeO ₂ Te/Se/Sb Leg. Flüssigkrist.	Phasenübergang amorph kristallin durch Erhitzen +)	58 59 47-49
f)		FeGdCo GdTbFe	thermisch induzierte Magnetisierung Polarisationsänderung über magnetooptischen Effekt	60

+) : Die Aufzeichnung mit einem Halbleiterlaser bei Energien zwischen 10^{-8} und $10^{-9} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ ist möglich.

Abb.2.2 Mögliche Strukturen der aktiven Schicht eines optischen Punktspeichermediums und zugehörige Aufzeichnungsmechanismen

optische Speichertechnik jemals konkurrenzfähig zur magnetischen Speichertechnik wird /1,2/.

2.2. Spektrales Lochbrennen

Das spektrale Lochbrennen ist eine optische Speichermethode, die die oben genannte Speicherdichte des zweidimensionalen Punktspeichers nochmals um den Faktor 10^3 bis 10^4 erhöht, da sie die Frequenz als dritte Dimension hinzugewinnt /14,15,61/. Diese Technik beruht auf der Tatsache, daß die Absorptionsbanden von Molekülen in einer amorphen Matrix bei tiefen Temperaturen eine sehr starke inhomogene Verbreiterung aufweisen. Eine solche Verbreiterung entsteht aus den unterschiedlichen Einbaulagen (Sites) der Gastmoleküle im Wirtsgitter (siehe Abb. 2.3). Die inhomogene Absorptionsbande resultiert aus der Überlagerung der viel schmäleren homogen verbreiterten Absorptionsbanden jeder Sorte von Molekülen. Regt man mit einer schmalbandigen Laserlinie nur die Moleküle in einer Einbaulage zu einer beständigen Veränderung und damit zur Absorption bei einer veränderten Frequenz an, dann entsteht in der inhomogen verbreiterten Absorptionsbande ein spektrales Loch (siehe Abb. 2.3).

Abb. 2.4 zeigt das Prinzip eines optischen Speichers auf der Basis von spektralem Lochbrennen. In jedes der vom Schreibstrahl beugungsbegrenzt erzeugten räumlichen Punkte können viele spektrale Löcher gebrannt werden. Die Frequenzdomäne wird somit als dritte Dimension ausgenutzt.

Eine Reihe technischer Probleme sorgt dafür, daß an eine kommerzielle Ausnutzung spektraler Lochbrennsysteme bis jetzt noch nicht zu denken ist. Dazu gehören die erforderliche niedrige Temperatur von 4 K und die geringe Schreib – und Lesegeschwindigkeit, da der Laserstrahl nicht nur räumlich an die richtige Stelle gelangen, sondern auch in der Frequenz durchgestimmt werden muß. Das Auslesen verlangt wegen der kleinen Signale vor einem großen Hintergrund eine komplizierte Technik. Bisher am vielversprechendsten ist dazu die Frequenzmodulationsspektroskopie /15,62,63/.

Auch bei spektralen Lochbrennsystemen sollte das Schreiben und Lesen im nahen Infrarot möglich sein. Dies ist der Fall, wenn Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen als photoaktive Zentren benutzt werden /15/. In

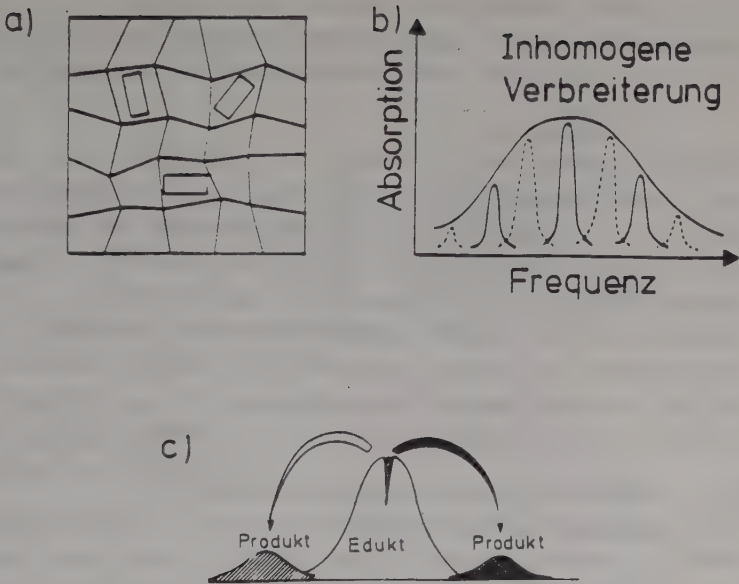


Abb.2.3 Schematische Darstellung

- a) der verschiedenen Einbaulagen von Gastmolekülen in einem amorphen Wirtsgitter
- b) der resultierenden inhomogenen Verbreiterung der Absorptionsbande
- c) der spektralen Lochbrennmechanismen /14/

solchen Systemen sind jedoch kleine inhomogene Bandbreiten und kurze Lebensdauern der spektralen Löcher von Nachteil. Außerdem führt in diesen, wie in den meisten bekannten Lochbrennmaterialien, der Leseprozess mit der Zeit zu einer Auslöschung der eingeschriebenen Information. Diese Einschränkung konnte in jüngster Zeit durch eine Zwei-Photonen (2P4N)

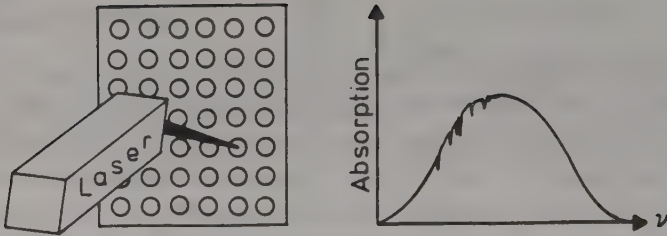


Abb.2.4 Schema eines optischen Speichers basierend auf
spektralem Lochbrennen /14/

Photochemie umgangen werden /15,64 – 66/ (siehe auch Kap.4). So gelang es Carter et al. /65/, in eine Absorptionsbande bei 630 nm durch die Induzierung einer Photoreaktion – die erst stattfindet, wenn nacheinander ein Photon im Roten und ein Photon im Blauen absorbiert wird – spektrale Löcher zu brennen. Ein solches 2P4N Material ist stabil gegen eine Auslöschung der gespeicherten Information, da das Auslesen nur mit dem roten Laserstrahl erfolgt. Aus diesem Grund können sehr hohe Intensitäten zum Auslesen verwendet werden. In der Folge ergibt sich ein weiterer Vorteil der 2P4N Materialien. So kann in diesen neuen Systemen auch mit für die Lochbrenntechnologie ungewöhnlich hohen Schreibgeschwindigkeiten (Lochbrennzeit ≈ 30 nsec) bei kleinem Strahlquerschnitt ein genügend hohes Signal – zu – Rausch – Verhältnis erreicht werden /66/.

2.3. Holographische Informationsaufzeichnung

Abb.2.5 ist Referenz /7/ entnommen und zeigt das Grundprinzip der holographischen Aufzeichnung. Während der Aufzeichnung werden ein Referenzstrahl und ein zu ihm kohärenter Signalstrahl, der vom Objekt

kommt, auf der photoempfindlichen Aufzeichnungsplatte überlagert und erzeugen darin das Hologramm. Beim Auslesen wird der Referenzstrahl durch das Hologramm so gebeugt, daß das Objekt rekonstruiert wird.

Da sich viele Hologramme am selben Ort der Aufzeichnungsplatte übereinanderschreiben und später durch eine geringe Variation des Einfallswinkels des Lesestrahls wieder getrennt auslesen lassen /7/, ist die holographische Informationsaufzeichnung wie die spektrale Punktspeichertechnik eine dreidimensionale Speichertechnik. Sie sollte eine Speicherdichte von theoretisch 10^{13} bit/cm³ erreichen /7,17,37/. In der Konfiguration einer rotierenden optischen Speicherplatte verspricht die holographische Speichertechnik wie die zweidimensionale Punktspeichertechnik und im Gegensatz zur spektralen Lochbrenntechnik außerdem sehr hohe Datentransferraten von $>10^8$ bit/sec.

Die holographische Informationsaufzeichnung kann in digitaler Form geschehen oder durch die Bildspeicherung ganzer Datenseiten in einem Hologramm. Letzteres erhöht die Speicherdichte noch einmal beträchtlich. Je nach gewünschter Anwendung und abhängig vom verwendeten Aufzeichnungsmaterial ist die holographische Informationsaufzeichnung reversibel oder permanent.

Neben der Anwendung in Systemen zur Informationsaufzeichnung sind die holographischen Aufzeichnungsmaterialien für eine Reihe weiterer Einsatzgebiete geeignet. Dazu gehören die Herstellung holographisch optischer Elemente /67/ bei denen ein Hologramm die Funktion eines optischen Elements, etwa eines komplexen Linsensystems oder eines optischen Scanners, übernimmt (siehe Abb.2.6).

Dazu gehört auch die Anwendung in integrierten optischen Schaltkreisen, bei denen Lichtstrahlen in optischen Wellenleitern geführt und manipuliert werden /68,69/. Abb.2.7 zeigt das Beispiel eines optischen Wellenleiters aus einem photopolymeren Material in dem ein holographisches Gitter als Strahlteiler fungiert /21/. Die Art und Weise wie ein solcher Strahlteiler innerhalb des Wellenleiters erzeugt werden kann, wird in Kap.4.1 näher

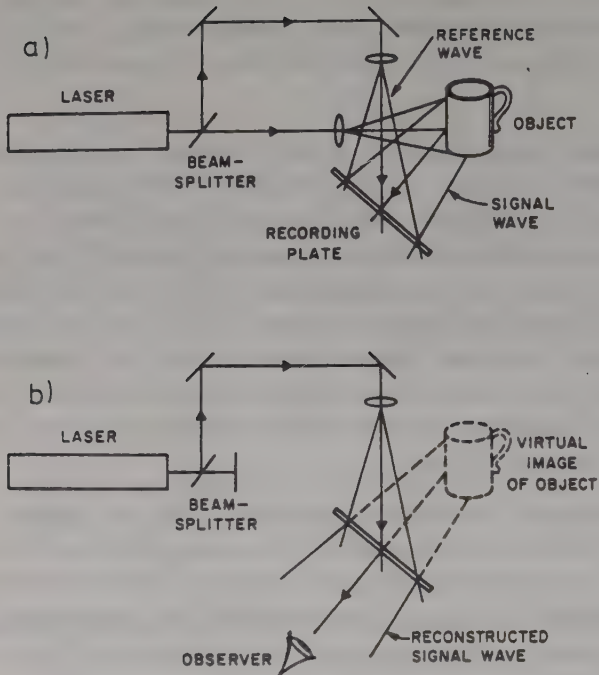


Abb.2.5 Anordnung a) zum Aufzeichnen und b) zum Auslesen eines Hologramms [7]

erläutert.

Ein Grund dafür, daß die holographischen Systeme zur Informationsaufzeichnung noch nicht die technische und wirtschaftliche Bedeutung erlangt haben, die man zu Beginn ihrer Entwicklung erwartete, ist in den bis heute nicht idealen Aufzeichnungsmaterialien zu suchen. Diese weisen entweder eine zu geringe Auflösung, eine zu geringe Photoempfindlichkeit,

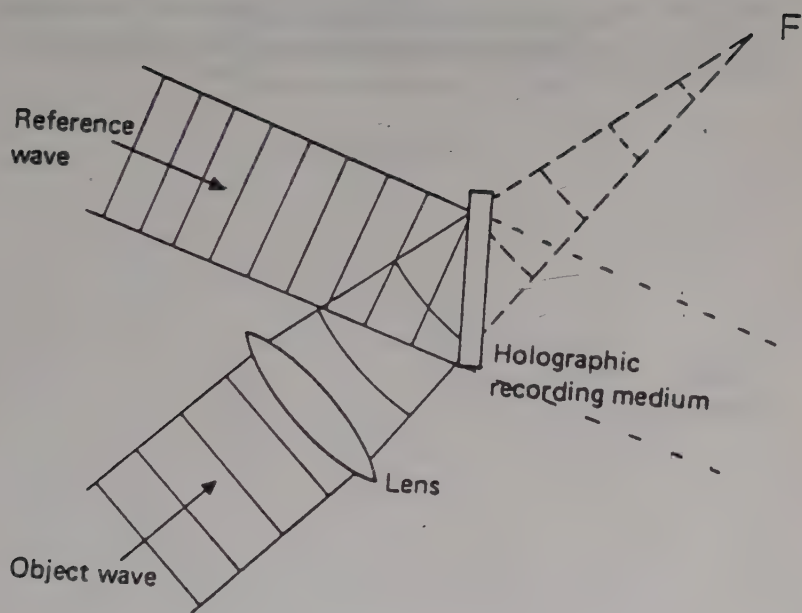


Abb.2.6 Erzeugung einer holographisch optischen Linse

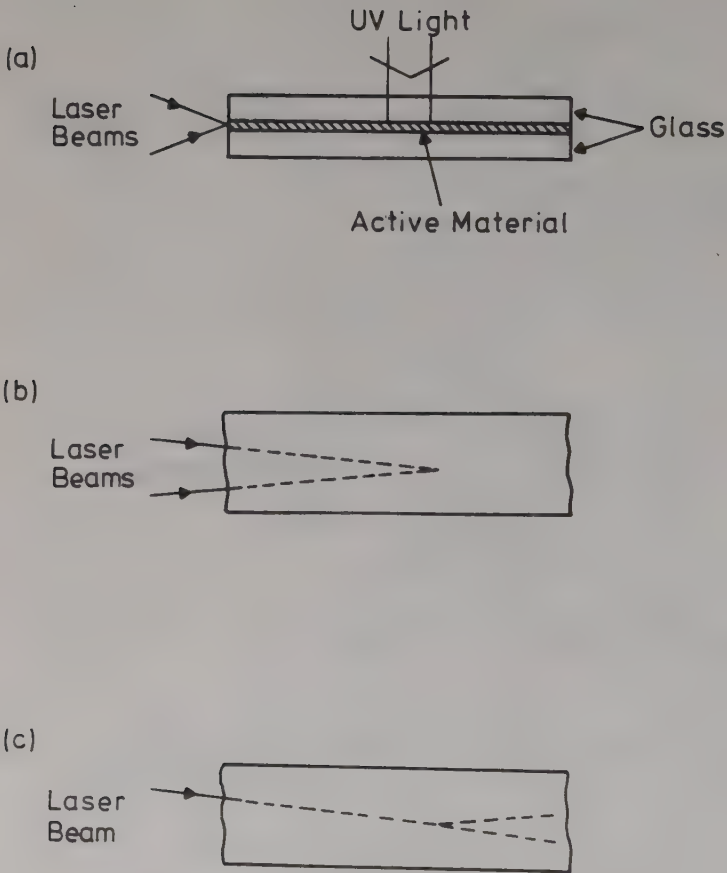


Abb.2.7 Herstellung (a,b) und Funktion (c) eines Strahlteilers
(optischen Richtkopplers) in einem Wellenleiter /21/

eine zu geringe Stabilität oder einen begrenzten dynamischen Bereich und vor allem keine spektrale Empfindlichkeit im NIR auf /17/. Nach wie vor ist jedoch das Interesse an der Entwicklung neuer verbesserter Materialien ungebrochen, wobei sich der Ansatzpunkt aus den oben genannten Gründen immer mehr in Richtung von photopolymeren Materialien verschiebt /7/.

3. Das holographische Gitterexperiment zur Untersuchung und Entwicklung neuer holographischer Aufzeichnungsmaterialien

3.1. Erzeugung und Detektion des holographischen Gitters

3.1.1. Das Interferenzmuster zweier ebener Wellen

Alle holographischen Gitter entstehen aus einer Antwort eines Materials auf zwei sich überlagernde, miteinander kohärente Laserstrahlen. Man bezeichnet diese beiden Laserstrahlen als Objektstrahl (Index o in Abb.3.1) und Referenzstrahl (Index r in Abb.3.1).

Einen Laserstrahl kann man näherungsweise in seinem räumlichen und zeitlichen Verlauf als ebene Welle beschreiben [70-72]. Für den elektrischen Teil der Objektwelle gilt dann

$$E_o(\mathbf{q}) = E_o^0/2 \exp[i(\mathbf{k}_o \mathbf{q} - \omega t)] + \text{c.c.} = O/2 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.} \quad (3.1a)$$

mit der komplexen Amplitude

$$O = E_o^0 \exp(i\mathbf{k}_o \mathbf{q}) \quad (3.1b)$$

In Gl.(3.1a und b) ist $\mathbf{k}_o$ der Wellenvektor, $\mathbf{q}$ der Ortsvektor in Ausbreitungsrichtung, ω die Frequenz und E_o^0 die Amplitude der elektrischen Feldstärke der Objektwelle. c.c. bezeichnet die komplex Konjugierte.

Ebenso läßt sich der elektrische Teil der Referenzwelle beschreiben durch

$$E_r(\mathbf{q}) = E_r^0/2 \exp[i(\mathbf{k}_r \mathbf{q} - \omega t)] + \text{c.c.} = R/2 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.} \quad (3.1c)$$

mit der komplexen Amplitude

$$R = E_r^0 \exp(i\mathbf{k}_r \mathbf{q}) \quad (3.1d)$$

Hierbei bezeichnet $\mathbf{k}_r$ den Wellenvektor und E_r^0 die Amplitude der elektrischen Feldstärke der Referenzwelle.

Bei der Überlagerung von Objekt - und Referenzwelle (siehe Abb.3.1) entsteht wieder eine ebene Welle.

$$E = E_o + E_r = (O + R)/2 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.} \quad (3.2)$$

Ihre Intensität I erhält man als proportional zum Betragsquadrat ihrer

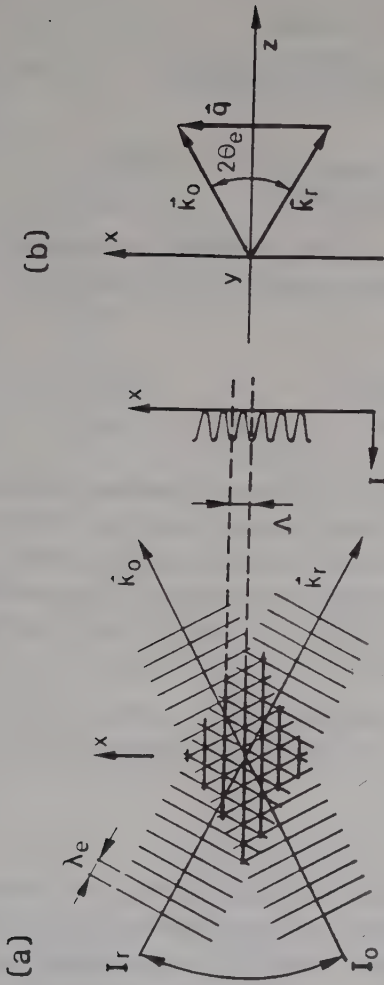


Abb.3.1 Interferenz zweier ebener Wellen zur Erzeugung eines holographischen Gitters

komplexen Amplitude ($\mathbf{O} + \mathbf{R}$) in SI-Einheiten [70,72] zu

$$I = (1/2)\varepsilon_0 c n |\mathbf{O} + \mathbf{R}|^2 \quad (3.3a)$$

Mit den Gl.(3.1) und (3.2) folgt aus Gl.(3.3a)

$$I = (1/2)\varepsilon_0 c n (|E_O^0|^2 + |E_T^0|^2 + E_O^0 E_T^0 \{ \exp[i(\mathbf{k}_O - \mathbf{k}_T) \cdot \mathbf{q}] + \exp[-i(\mathbf{k}_O - \mathbf{k}_T) \cdot \mathbf{q}] \}) \quad (3.3b)$$

In den Gl.(3.3) ist ε_0 die elektrische Feldkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit und n der Brechungsindex.

Bei der Überlagerung zweier miteinander kohärenter Laserstrahlen entsteht somit nach Gl.(3.3b) ein Interferenzmuster mit einem Gittervektor $\mathbf{q}$

$$\mathbf{q} = \pm(\mathbf{k}_O - \mathbf{k}_T) \quad (3.4a)$$

und einer räumlichen Gitterperiode Λ

$$\Lambda = 2\pi/q = \lambda_\theta / 2 \sin \theta_\theta \quad (3.4b)$$

Aus Gl.(3.4b) erkennt man, daß Λ eine Funktion von Anregungswellenlänge λ_θ und Einfallswinkel θ_θ ist. λ_θ und θ_θ sind im Medium zu messen, in dem die Überlagerung stattfindet. Bei annähernd antiparallelem Einfall ($\theta_\theta = 90^\circ$) von Referenz- und Objektstrahl können mit UV Lasern Gitterperioden von 100 nm erreicht werden. In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten lagen typische Werte für Λ zwischen 700 nm und 5 μm .

In einem kartesischen Koordinatensystem wie in Abb.3.1 besitzen die Wellenvektoren von Objekt- und Referenzstrahl Komponenten in x - und z -Richtung.

$$\mathbf{k}_{O,T} = k_z \mathbf{z}_0 \pm k_x \mathbf{x}_0 \quad (3.5)$$

Mit den Gl.(3.5), (3.4) und (3.3b) findet man, daß das in der geometrischen Anordnung aus Abb.3.1 erzeugte Interferenzmuster durch eine kosinusförmige Modulation der Intensität in x -Richtung beschrieben wird (siehe Abb.3.2a) entsprechend

$$I = (1/2)\varepsilon_0 c n [|E_O^0|^2 + |E_T^0|^2 + 2E_O^0 E_T^0 \cos(2k_x x)] \quad (3.6a)$$

$$I = \bar{I} + I_1 \cos 2\pi x / \Lambda \quad (3.6b)$$

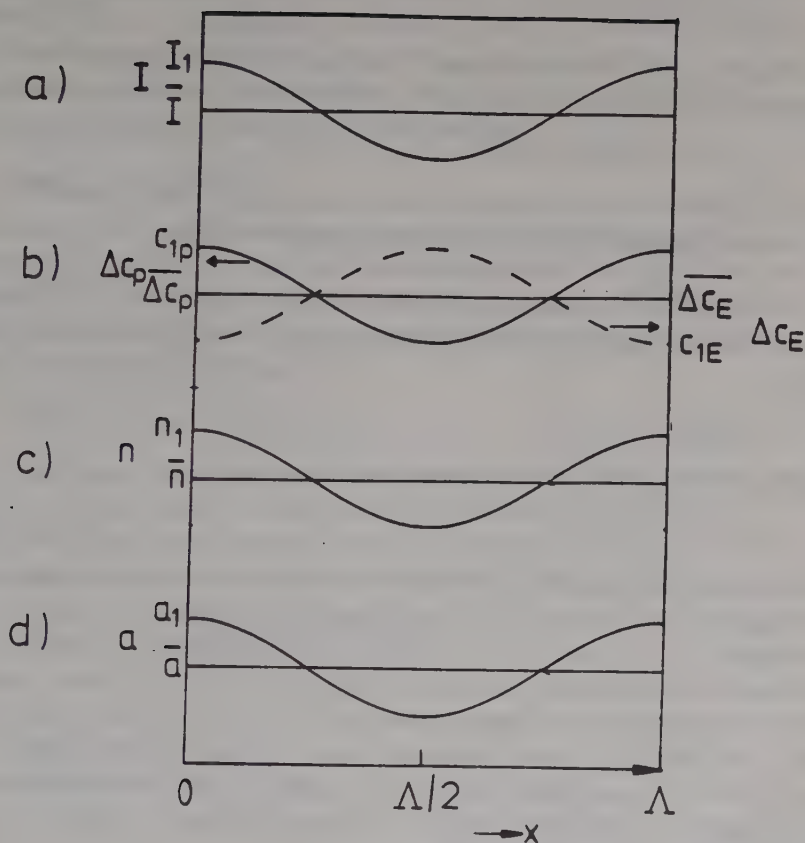


Abb.3.2 Kosinusförmige Variation a) der Intensität I , b) der Konzentrationsgitter von Produkt Δc_p und Edukt Δc_E c) des Brechungsindex n d) des Absorptionskoeffizienten a

mit einer Modulationsamplitude I_1

$$I_1 = \varepsilon_0 c n E_0^0 E_T^0 \quad (3.6c)$$

In Gl.(3.6b) ist die mittlere Intensität $\bar{I}$ die Summe der Intensitäten von Objektstrahl (I_0) und Referenzstrahl (I_r)

$$\bar{I} = (1/2) \varepsilon_0 c n (|E_0^0|^2 + |E_T^0|^2) = I_0 + I_r \quad (3.6d)$$

Im einfachsten Fall sind Objekt- und Referenzstrahl beide linear in y -Richtung polarisiert. In diesem Fall erhält man aus Gl.(3.6c)

$$I_1 = 2 (I_0 I_r)^{1/2} \quad (3.7a)$$

Führt man das sogenannte Kontrastverhältnis V ein /20-25/, das definiert ist als

$$V = 2(I_0 I_r)^{1/2} / (I_0 + I_r) \quad (3.7b)$$

dann läßt sich Gl.(3.7a) mit Hilfe von Gl.(3.6d) umformen zu

$$I_1 = V \bar{I} \quad (3.7c)$$

Aus Gl.(3.7b) wird ersichtlich, daß das Kontrastverhältnis V von den relativen Intensitäten von Objekt- und Referenzstrahl abhängt. Für gleiche Intensitäten $I_0 = I_r$ wird $V = 1$. Gl.(3.6b) beschreibt dann ein ideales Interferenzmuster mit einer Modulationsamplitude $I_1 = 2I_0 = \bar{I}$. Damit ist $I = 0$ in den Minima des Interferenzbildes und $I = 4I_0 = 2\bar{I}$ in den Maxima des Interferenzbildes. Diese Bedingung wurde in allen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten eingehalten. Außerdem wurde ausschließlich mit Laserstrahlen gearbeitet, die in y -Richtung polarisiert waren, d.h. Gl.(3.7a) besaß in jedem Fall Gültigkeit.

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß die obige Ableitung nur für isotrope Wechselwirkungen zwischen Anregungsstrahlen und untersuchtem Medium gilt. Treten anisotrope Wechselwirkungen auf, so ist es notwendig, an Stelle der skalaren Größe I_1 in Gl.(3.6b) einen Interferenztensor I_1 einzuführen /50,51,70,73/.

Für eine quantitative Auswertung der im folgenden beschriebene Gitterexperimente genügt es nicht, das Interferenzmuster zweier ebener Wellen

entsprechend den Gl.(3.3) und (3.6) zu betrachten. In der Praxis arbeitet man mit Laserstrahlen, die einen endlichen Durchmesser besitzen. Für Strahlen in der transversalen Grundmode TEM_{00} - wie sie bei allen durchgeführten Experimenten verwendet wurden - ist der rotations-symmetrische Verlauf der Intensität senkrecht zur Ausbreitungsrichtung durch eine Gauß'sche Verteilung [74] gegeben zu

$$I(r) = I(0) \exp(-2r^2/w^2) \quad (3.8)$$

In Gl.(3.8) ist r die Ortskoordinate senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls und w der Radius des Strahlenquerschnitts. Für $r = w$ fällt die Intensität auf das $1/e^2$ -fache ihres Maximalwerts $I(0)$ im Strahlmittelpunkt ab. Die Leistung F eines Laserstrahls mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung errechnet sich nach

$$F = 2\pi \int I(r) dr = (1/2) \pi w^2 I(0) \quad (3.9)$$

Um die Intensitätsverteilung im Überlagerungsbereich zweier Laserstrahlen in der TEM_{00} Mode in einer geometrischen Anordnung wie in Abb.3.1 vollständig zu beschreiben, ist es notwendig Gl.(3.6b) mit Hilfe von Gl.(3.8) zu erweitern zu

$$I(r,x) = [\bar{I}(0) + I_1(0) \cos(2\pi / \Lambda)] \exp(-2r^2/w^2) \quad (3.10a)$$

mit

$$\bar{I}(0) = 2 (F_O + F_r) / \pi w^2 \quad (3.10b)$$

und

$$I_1(0) = V \bar{I}(0) \quad (3.10c)$$

In Gl.(3.10b) sind F_O und F_r die Leistungen von Objekt- und Referenzstrahl. Gl.(3.10a) beschreibt das einfachste aller möglichen Interferenzmuster aus der Überlagerung zweier miteinander kohärenter Laserstrahlen, auf das sich jedoch alle komplexeren Muster zurückführen lassen.

Die Gl.(3.10) sind für alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente gültig. Aus diesem Grund beziehen sich alle weiteren Ableitungen auf ein mit den Gl.(3.10) beschriebenes Interferenzmuster.

3.1.2. Die Antwort des Materials: Eine Modulation der optischen Eigenschaften

Wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, resultiert die Wechselwirkung des Laserlichts mit einem Medium am Ort der Überlagerung von Referenz- und Objektstrahl in einer Antwort, die dem räumlichen Verlauf des Interferenzmusters folgt. Diese Antwort kann kurzlebig sein, nämlich die Besetzung eines angeregten elektronischen Zustands, die Temperatur des Mediums oder die molekulare Orientierung darin. Sie kann aber auch permanent sein, wenn die Absorption des Lichts zum Beispiel eine photochemische Reaktion induziert. Dann entsteht für Ausgangs- und Endprodukt der Reaktion je eine periodische Modulation, wie in Abb.3.2b gezeigt. In jedem Fall ist es möglich, daß Absorptionskoeffizient und Brechungsindex des Materials eine Veränderung erfahren, die räumlich moduliert ist. Man erhält ein holographisches Gitter, das durch eine kosinusförmige Modulation des Brechungsindex n (siehe Abb.3.2c)

$$n = \bar{n} + n_1 \cos(2\pi x/\Lambda) \quad (3.11a)$$

und/oder durch eine kosinusförmige Modulation des Absorptionskoeffizienten a beschrieben wird (siehe Abb.3.2d)

$$a = \bar{a} + a_1 \cos(2\pi x/\Lambda) \quad (3.11b)$$

In den Gl.(3.11) bezeichnen $\bar{n}$ und $\bar{a}$ den mittleren Brechungsindex bzw. den mittleren Absorptionskoeffizienten der Probe.

3.1.3. Die Beugungsamplituden und die Beugungseffizienz des holographischen Gitters

Das holographische Gitter kann mit einem dritten Laserstrahl bei einer Wellenlänge λ_p mit einer Intensität I_p ausgelesen werden. Dieser Lesestrahle wird am holographischen Gitter gebeugt [16]. Holographische Gitter werden danach klassifiziert, ob sie die Eigenschaften 1) eines ebenen Beugungsgitters oder 2) eines Volumen-Beugungsgitters besitzen [16,75,76]. Im ersten Fall spricht man von dünnen holographischen Gittern mit einer Dicke $d \ll \Lambda$. Bei dünnen Gittern kann man wie beim ebenen Beugungsgitter mehrere Beugungsordnungen m beobachten (siehe Abb.3.3a). Gl.(3.12) gibt

an, in welchen Richtungen das gebeugte Licht (Index d) konstruktiv interferiert /76/

$$\Lambda [\sin\theta_p + \sin\theta_d] = m \lambda_p \quad (3.12)$$

Wie man aus Gl.(3.12) erkennt, können bei dünnen holographischen Gittern Lesewellenlänge λ_p und Einfallswinkel des Lesestrahs θ_p unabhängig voneinander gewählt werden.

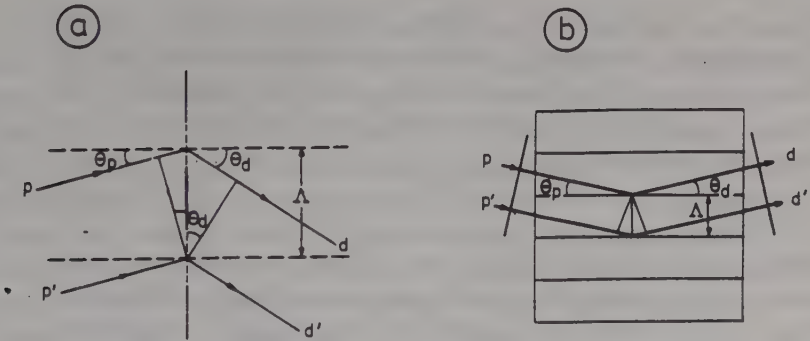


Abb.3.3 Beugung des Detektionsstrahls am a) dünnen Gitter
b) dicken Gitter

Ein dickes holographisches Gitter liegt dagegen vor, wenn $d \gg \Lambda$ gilt. Abb.3.3b zeigt die Modellvorstellung für einen Beugungsprozeß an einem dicken Gitter. Das Licht wird an aufeinanderfolgenden Ebenen reflektiert. Konstruktive Interferenz, die in einem gebeugten Strahl resultiert, tritt dann auf, wenn

$$2 \Lambda \sin\theta_p = \lambda_p \quad (3.13)$$

Aus Gl.(3.13) wird ersichtlich, daß die für den Lesestrahl gewählte Wellenlänge λ_p den notwendigen Einfallswinkel θ_p und damit auch den Winkel des gebeugten Strahls bestimmt, denn $\theta_d = \theta_p$. Im Gegensatz zum dünnen holographischen Gitter entsteht beim dicken holographischen Gitter nur eine Beugungsordnung. θ_p wird häufig als der Braggwinkel bezeichnet,

da Gl.(3.13) der Braggbedingung für Röntgenbeugung in Kristallen entspricht /77/.

Bei allen, in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten, wurden Proben mit einer Dicke von mindestens 80 μm bei einem maximalen Gitterabstand von 5 μm untersucht. Es wurden also in jedem Fall dicke holographische Gitter erzeugt. Aus diesem Grund soll im Rahmen dieser Arbeit nur die Theorie für dicke Gitter kurz erläutert werden.

Kogelnik /78,16/ benutzte die Theorie gekoppelter Wellen, um die Beugungseffizienz η eines dicken holographischen Gitters als Funktion der im Material entstandenen Änderungen der optischen Eigenschaften zu errechnen. η ist das Verhältnis der Intensität des gebeugten Strahls I_d zur Intensität des Lesestrahls I_p .

$$\eta = I_d/I_p \quad (3.14)$$

Kogelnik's Theorie kann für Transmissions- und Reflexionsgitter, sowohl mit senkrechten Gitterebenen (Gittervektor $\mathbf{q}$ parallel zur Probenoberfläche), als auch mit schrägen Gitterebenen angewendet werden. Für ein Transmissionshologramm mit senkrechten Gitterebenen, das durch eine Variation von Brechungsindex n und Absorptionskoeffizient a beschrieben wird, entsprechend den Gl.(3.11), erhält man für die Amplitude der elektrischen Feldstärke des gebeugten Strahls E_d^0

$$E_d^0 = -H E_p^0 \quad (3.15a)$$

In Gl.(3.15a) ist E_p^0 die Amplitude der elektrischen Feldstärke des Lesestrahls und H die komplexe Beugungsamplitude des holographischen Gitters, für die gilt

$$H = [i \sin(\pi d n_1 / \lambda_p \cos \theta_p) + \sinh(d a_1 / 4 \cos \theta_p)] D \quad (3.15b)$$

$$H = [iP + A] D \quad (3.15c)$$

H entsteht aus dem Beugungsprozeß an zwei Gittern, nämlich dem Phasengitter mit einer Beugungsamplitude P , resultierend aus der Modulation des Brechungsindex n und dem Amplitudengitter mit einer Beugungsamplitude A , resultierend aus der Modulation des Absorptionskoeffizienten a . In den Gl.(3.15b und c) ist die Transmissionsfunktion D ein

Maß für die Abschwächung, die der gebeugte Strahl beim Durchgang durch die Probe mit einer mittleren optischen Dichte $\overline{OD}$ erleidet.

$$D = \exp(-1.15 \overline{OD}/\cos\theta_p) \quad (3.15d)$$

Die Beugungseffizienz η des holographischen Gitters ist dann nach den Gl.(3.15), (3.14) und entsprechend Gl.(3.3a) gleich dem Betragsquadrat von H .

$$\eta = |H|^2 = D^2 (P^2 + A^2) \quad (3.16)$$

Die Gl.(3.15) und (3.16) bilden die wesentliche Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Gitterexperimente. Sie beschreiben den Zusammenhang zwischen den Beugungsamplituden P und A bzw. der Beugungseffizienz η mit den geometrischen und optischen Parametern des holographischen Gitters. Die Beziehung zwischen P, A bzw. η und den Modulationsamplituden von Brechungsindex n_1 und Absorptionskoeffizient a_1 ermöglicht es letztendlich – wie im folgenden ausführlich dargestellt – photochemische und photophysikalische Prozesse sowie Gitterbildungsmechanismen in holographischen Aufzeichnungsmaterialien mit Hilfe von Gitterexperimenten zu untersuchen.

Wie in den Abschnitten 3.3 und 3.4 gezeigt werden wird, kann man mit phaseninsensitiven Gittermethoden nur die Beugungseffizienz η messen, d.h. nur die Quadrate der Beugungsamplituden P und A erfassen. Damit gehen die Vorzeichen von P und A verloren. Gerade diese Vorzeichen erlauben jedoch häufig detaillierte Aussagen über den Gitterbildungsmechanismus. Mit einer neu entwickelten phasensensitiven Gittermethode (siehe Kap.5) ist es dagegen möglich, direkt die Beugungsamplituden P und A statt der Beugungseffizienz η zu messen, einschließlich ihrer Vorzeichen.

Die Gl.(3.15) und (3.16) gelten, hier noch einmal zusammengefaßt, unter folgenden Voraussetzungen /78/:

- 1) Die Laserstrahlen, die das Gitter erzeugen, sowie der Lesestrahl können in guter Näherung durch ebene Wellen beschrieben werden.
- 2) Das holographische Gitter ist dick: $d \gg \lambda$.
- 3) Der Wellenvektor q liegt senkrecht zur Probenoberfläche.
- 4) Der Lesestrahl trifft unter dem Braggwinkel auf die Probe.

5) Die Probe ist optisch dünn.

6) Brechungsindex und Absorptionskoeffizient sind kosinusförmig moduliert. Zu den in den Punkten 1) bis 6) von Kogelnik /78/ aufgestellten Bedingungen sind die drei folgenden Einschränkungen zu berücksichtigen. Punkt 1) betreffend, muß die endliche Größe der Laserstrahlen für eine quantitative Auswertung der Beugungseffizienz in die Betrachtung des Leseprozesses mit eingeschlossen werden. Dazu wurden mehrere Analysen durchgeführt, die jeweils von unterschiedlichen Randbedingungen ausgingen /29,30,79-80/. Für alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente war der Überlappbereich der beiden gittererzeugenden Strahlen groß, verglichen mit der Probendicke. In diesem Fall führt die von F. W. Deeg /29,30/ durchgeführte theoretische Behandlung für Laserstrahlen mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung zu einem geometrischen Korrekturfaktor g für die in der Praxis gemessenen Beugungseffizienz η' als das Verhältnis aus der Leistung des gebeugten Strahls F_d zur Leistung des Lesestrahls F_p

$$\eta' = F_d / F_p = (1 + 2 s w_p^2 / w_\theta^2)^{-1} \eta \quad (3.17a)$$

$$\eta' = (g)^{-1} \eta \quad (3.17b)$$

s ist in Gl.(3.17a) die Anzahl der zur Erzeugung des holographischen Gitters mechanistisch notwendigen Photonen (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Gl.(3.17) sind die mathematische Konsequenz aus einer Faltung der Beugungseffizienz $\eta(r)$ mit der Intensität des Lesestrahls $I_p(r)$. Je kleiner der Radius des Lesestrahls w_p im Verhältnis zum Radius der gittererzeugenden Laserstrahlen w_θ ist, umso näher gelangt man mit der gemessenen Beugungseffizienz η' an den maximal meßbaren Wert η . Im Grenzfall $w_p \rightarrow 0$ versagt jedoch das für die Ableitung der Gl.(3.17) angenommene Modell. Dann müssen kompliziertere Betrachtungen angestellt werden /81/, die für die hier beschriebenen Experimente aber ohne Bedeutung sind.

Für Punkt 5) der Bedingungen, die Gültigkeit der Gl.(3.15) und (3.16) betreffend, konnten Bjorlund et al. /24/ zeigen, daß die Gl.(3.15) und (3.16) auch für optisch dichte Proben angewendet werden können, vorausgesetzt, es liegen kleine Beugungseffizienzen $\eta \ll 0.01$ vor.

Eine streng kosinusförmige Modulation von Brechungsindex und Absorptionskoeffizient (Punkt 6) findet man in der Praxis nur bei Ein-Photonen

Prozessen, die sich weit entfernt von einer Sättigung in den Interferenzmaxima befinden [20,24,82]. Andernfalls muß die Modulation der optischen Eigenschaften in einer Fourierreihe entwickelt werden. Dann gilt für den Brechungsindex anstatt Gl.(3.11a)

$$n(X) = \bar{n} + n_1 \cos X + n_2 \cos(2X) + \dots \quad (3.18a)$$

$$n(X) = \bar{n} + \sum_1^{\infty} n_m \cos(mX) \quad (3.18b)$$

$$X = 2\pi x/\Lambda \quad (3.18c)$$

Ähnliche Gleichungen erhält man an Stelle von Gl.(3.11b) für den Absorptionskoeffizient. Die Konsequenz aus den Gl.(3.18) ist, daß sich das holographische Gitter aus mehreren sich überlagernden Gittern zusammensetzt. Die Gittervektoren bilden ein ganzzahliges Vielfaches von q aus Gl.(3.4a). Experimentell kann man höhere Beugungsordnungen beobachten, wobei sich für jede Beugungsordnung Beugungsamplituden und eine Beugungseffizienz entsprechend den Gl.(3.15) und (3.16) ergeben.

3.2. Mechanismen für die Bildung permanenter holographischer Gitter

Wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert, entsteht ein holographisches Gitter aus der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie im Überlagerungsbereich zweier kohärenter Laserstrahlen. Es existieren sehr viele verschiedene Mechanismen, die eine lichtinduzierte Veränderung der optischen Eigenschaften einer Probe hervorrufen können [70,33]. Gemeinsam ist ihnen, daß eine optische Anregung vorausgehen muß. Diese Anregung führt häufig zu einem transienten Effekt, d. h. der Ausgangszustand wird nach einiger Zeit wieder erreicht. Die zugehörigen holographischen Gitter bezeichnet man als transiente oder dynamische Gitter [30-32,50,70,83-85].

Für die Entwicklung neuer holographischer Aufzeichnungsmaterialien sind transiente Effekte von eher untergeordnetem Interesse, außer wenn es darum geht, schnelle Schalter für integrierte optische Schaltkreise zu konzipieren (siehe Kap.2). In allen Experimenten in dieser Arbeit waren Materialien zur permanenten holographischen Speicherung Gegenstand der Untersuchung. Demzufolge sollte darin, ausgehend von einer optischen

Anregung, ein permanentes holographisches Gitter erzeugt werden können. Dazu gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten, die primär aus einer elektronischen Anregung resultieren und Brechungsindex und/oder Absorptionskoeffizient des Materials dauerhaft verändern: die photochemische Reaktion /20–32/ und die lichtinduzierte Veränderung der Matrix über einen photomechanischen Effekt /7,86,87/ oder eine Änderung der Orientierung der molekularen Bausteine in der Matrix (siehe Kap.3.2.3).

3.2.1. Das holographische Gitter: hervorgerufen durch eine photochemische Reaktion

Für eine Reaktion erster Ordnung $E \rightarrow P$ mit der Geschwindigkeitskonstante k erhält man /88/ die Konzentrationen von Edukt $c_E(t)$ und Produkt $c_P(t)$ der Reaktion als Funktion der Zeit t zu

$$c_E(t) = c_E(0) \exp(-kt) \quad (3.19a)$$

$$c_P(t) = c_E(0) - c_E(t) \quad (3.19b)$$

Die Konzentrationsänderung $\Delta c_i(t)$ eines Reaktionsteilnehmers läßt sich definieren als

$$\Delta c_i(t) = [c_i(t) - c_i(0)] \quad (3.20)$$

In dieser Arbeit wurden nur Reaktionen erster Ordnung oder pseudoerster Ordnung (Reaktion eines Edukts mit der Matrix) untersucht. Die Gl.(3.19) und (3.20) bilden daher die Grundlage für die Kinetik der im folgenden betrachteten Prozesse.

3.2.1.1. Das photophysikalische Termschema einer Photoreaktion

Abb.3.4a zeigt ein mögliches Termschema für eine Photoreaktion. Die eigentliche Reaktion erfolgt nach Absorption eines Photons von einem angeregten Zustand E_1^* aus. An einer solchen Reaktion sind zwei Energieniveaus beteiligt. Man bezeichnet sie deshalb als Ein-Photonen Zwei-Niveau (1P2N) Photoreaktion /20–27/. Im Regelfall ist E_1^* der erste angeregte Singulettzustand S_1 .

Häufig findet eine Photoreaktion jedoch nicht von diesem Zustand, sondern

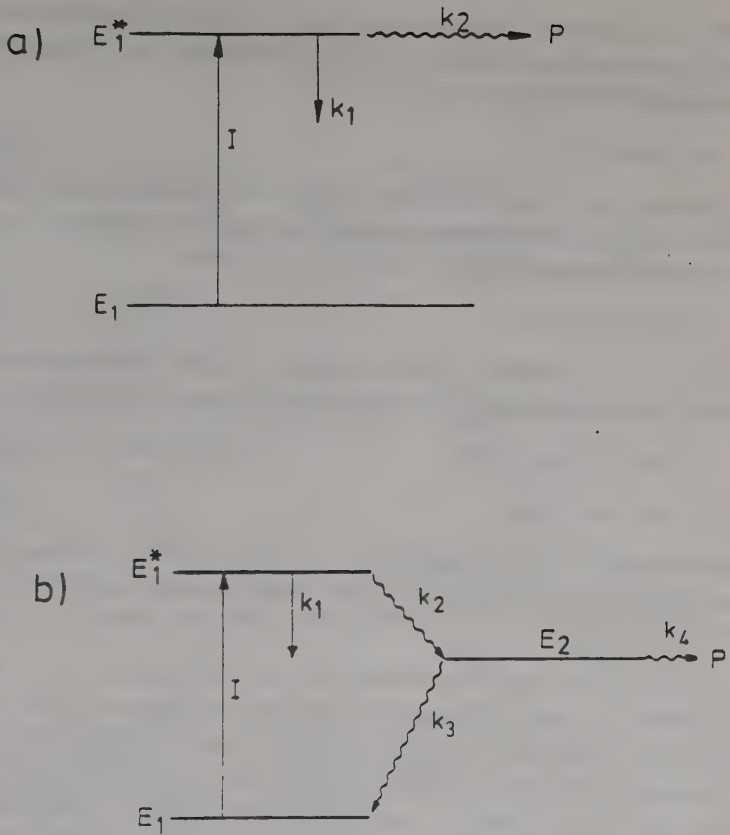


Abb.3.4 Termschema eines photochemischen 1P2N Mechanismus (a) und eines 1P3N Mechanismus (b)

erst nach Intersystem crossing vom Triplettzustand T_1 aus statt (siehe Abb.3.4b). In diesem oder ähnlichen Fällen liegt ein Ein-Photonen Drei-Niveau (1P3N) Mechanismus vor. Da man im allgemeinen durch Gitterexperimente nicht zwischen 1P2N oder 1P3N Mechanismus unterscheiden kann, werden beide Mechanismen im folgenden häufig unter einem

1P2N Mechanismus zusammengefaßt. Für die Geschwindigkeitskonstante k der Photoreaktion als Funktion der Anregungsintensität I gilt bei stationärem Gleichgewicht (solange $kt \ll 1$)

$$k = 2303 \epsilon_E \Phi I \quad (3.21)$$

In Gl.(3.21) ist Φ die Quantenausbeute der Reaktion, die bei einer 1P2N-Reaktion von der Relaxationsrate des reaktiven Zustands k_1 und der Produktbildungsrate k_2 bestimmt wird (siehe Abb.3.4a)

$$\Phi = k_2 / (k_2 + k_1) \quad (3.22a)$$

Bei einer 1P3N Reaktion hängt Φ zusätzlich von der Quantenausbeute Φ_2 für die Besetzung des dritten Energieniveaus E_2 ab (siehe Abb.3.4b).

$$\Phi = \Phi_2 [k_4 / (k_3 + k_4)] \quad (3.22b)$$

$$\Phi_2 = k_2 / (k_1 + k_2) \quad (3.22c)$$

Entsprechend Gl.(3.21) besteht bei 1P2N und 1P3N Photoreaktionen zwischen Gesamtreaktionsrate k und Anregungsintensität I ein linearer Zusammenhang.

Ein zweites mögliches Termschema für eine Photoreaktion ist in Abb.3.5 dargestellt. Eine solche Photoreaktion wird als Zwei-Photonen Vier-Niveau (2P4N) Photoreaktion bezeichnet [20,42-44]. Die Absorption eines ersten Photons führt hierbei zur Besetzung eines Zwischenzustandes E_2 . E_2 kann wieder der Triplettzustand T_1 des Eduktmoleküls sein. Es kann sich dabei aber auch um eine kurzlebige chemische Zwischenstufe handeln. Durch Absorption eines zweiten Photons wird der reaktive Zustand E_2^* erreicht, von dem aus der photochemische Reaktionsschritt erfolgt. Mit der Bedingung für stationäres Gleichgewicht erhält man die Geschwindigkeitskonstante k zu

$$k = (2303)^2 \epsilon_{E1} \epsilon_{E2} \tau_{E2} \Phi I(E1) I(E2) \quad (3.23a)$$

$$k = \xi I(E1) I(E2) \quad (3.23b)$$

mit

$$\xi = (2303)^2 \epsilon_{E1} \epsilon_{E2} \tau_{E2} \Phi \quad (3.23c)$$

In den Gl.(3.23) ist ϵ_{E1} der Extinktionskoeffizient des Edukts, ϵ_{E2} und τ_{E2}

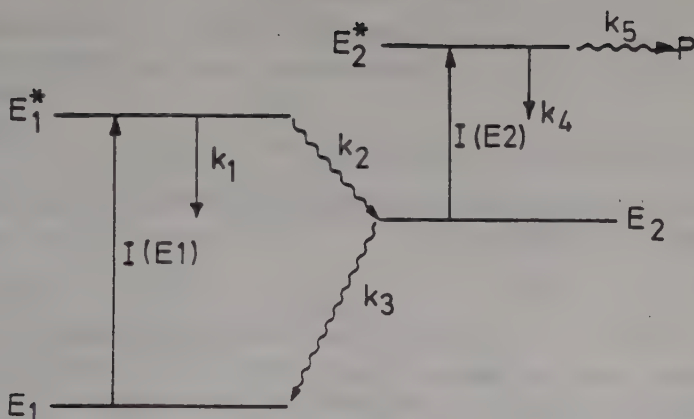


Abb.3.5 Termschema eines photochemischen 2P4N – Mechanismus

sind Extinktionskoeffizient und Lebensdauer des Zwischenzustands E_2 , und $I(E_1)$ und $I(E_2)$ sind die Belichtungsintensitäten für den ersten und den zweiten Absorptionsschritt. Die Größe ξ faßt dabei alle photochemisch und photophysikalisch wichtigen Parameter für die Einzelschritte der Photo-reaktion zusammen. Die Quantenausbeute Φ einer 2P4N Reaktion wird wieder durch die Quantenausbeute für die Besetzung des Zustands E_2 , Φ_2 , sowie die Relaxationsrate des reaktiven Zustands k_4 und die photochemische Rate k_5 bestimmt (siehe Abb.3.5)

$$\Phi = \Phi_2 [k_5 / (k_4 + k_5)] \quad (3.24)$$

Sind die Belichtungsintensitäten für die beiden Absorptionsschritte gleich, d. h. $I(E_1) = I(E_2) = I$, dann besteht zwischen der Gesamtreaktionsrate k und der Anregungsintensität I entsprechend den Gl.(3.23a und b) ein quadratischer Zusammenhang. Allgemein kann man für eine s -Photonen

r – Niveau Photoreaktion zeigen, daß dann gilt /24/

$$k = \xi I^S \quad (3.25a)$$

mit

$$\xi = (2303)^S f(\varepsilon_{E1} \dots \varepsilon_{Er}, \tau_{E2} \dots \tau_{Er}, \Phi) \quad (3.25b)$$

Aus einer logarithmischen Auftragung von k gegen I sollte man nach Gl.(3.25a) eine Gerade erhalten

$$\lg k = \lg \xi + s \lg I \quad (3.25c)$$

deren Steigung der Anzahl der mechanistisch notwendigen Photonen entspricht. Durch eine solche Auftragung läßt sich das photophysikalische Termschema bestimmen, das mit der Photoreaktion verknüpft ist.

Kennt man alle übrigen Größen, die zu k beitragen, dann kann man aus k(I) die photochemische Quantenausbeute Φ berechnen. Letzteres ist bei einem 1P2N Mechanismus sehr einfach möglich, da man ε_E aus dem Absorptionsspektrum des Edukts ermitteln kann.

$$\Phi = k / 2303 \varepsilon_E I \quad (3.26)$$

Für eine Reaktion, die nach einem 2P4N Mechanismus verläuft, müssen zwei weitere Parameter der Reaktion neben dem Extinktionskoeffizienten des Edukts ε_{E1} bekannt sein, nämlich ε_{E2} und τ_{E2} , Extinktionskoeffizient und Lebensdauer des Zwischenzustands E_2 . Beides sind Größen, deren Bestimmung häufig Schwierigkeiten bereitet /11/.

3.2.1.2 Phasen- und Amplitudengitter als Folge der Konzentrationsgitter von Photoedukt und Photoprodukt

Vergleicht man die Gl.(3.10), die die Intensitätsverteilung im Interferenzmuster der beiden gittererzeugenden Laserstrahlen beschreiben, mit Gl.(3.25a), so findet man eine Modulation der Geschwindigkeitskonstante k der Photoreaktion in x-Richtung

$$k(r, x) = [\bar{k} + k_1 \cos(2\pi x/\Lambda)] \exp(-2r^2/w^2) \quad (3.27a)$$

$$\bar{k} = \xi I^S \quad (3.27b)$$

$$k_1 = \xi I_1^S \quad (3.27c)$$

Die Modulation der Reaktionskonstante führt für Edukt und Produkt der Photoreaktion zu einem Konzentrationsgitter $\Delta c(r, x, t)$, wie in Abb.3.2b gezeigt.

$$\Delta c_{E,P}(r, x, t) = [\overline{\Delta c}_{E,P}(t) + c_{1E,P}(t) \cos(2\pi x/\Lambda)] \exp(-2r^2/w^2) \quad (3.28a)$$

Mit den Gl.(3.19) und (3.20) gilt für eine Reaktion erster Ordnung unter der Voraussetzung, daß $kt \ll 1$

$$\overline{\Delta c}_{E,P}(t) = \pm c_E(0) k t \quad (3.28b)$$

$$c_{1E,P}(t) = \pm c_E(0) k_1 t \quad (3.28c)$$

Um photochemisch ein Phasengitter mit einer Beugungsamplitude P zu erzeugen, muß der Brechungsindex des Materials durch die Reaktion verändert werden (siehe die Gl.(3.11a) und (3.15b und c)). Ausgehend von der Lorentz-Lorenz Beziehung zwischen Polarisierbarkeit eines Moleküls und dem Brechungsindex eines Materials, ergibt sich für eine ideale Mischung aus i Komponenten der Zusammenhang zwischen Brechungsindex n , molarer Refraktion der Komponenten R_i und den Konzentrationen c_i /7/

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = 1000 \sum c_i R_i \quad (3.29)$$

Für die Gesamtänderung Δn während einer photochemischen Reaktion folgt aus Gl.(3.29)

$$\Delta n = Q \sum \Delta c_i R_i \quad (3.30a)$$

mit

$$Q = (n^2 + 2)^2 / 6000n \quad (3.30b)$$

n in Gl.(3.30b) ist der mittlere Brechungsindex des Materials. Das Phasengitter $\Delta n(r, x, t)$ als Folge der Konzentrationsgitter von Edukt und Produkt der Photoreaktion (siehe Gl.(3.28)) wird beschrieben durch

$$\Delta n(r, x, t) = Q [R_E \Delta c_E(r, x, t) + R_P \Delta c_P(r, x, t)] \quad (3.31)$$

Aus den Gl.(3.31) und (3.28) erhält man die Modulationsamplitude der Brechungsindexänderung n_1 (siehe auch Abb.3.2.c) als lineare Funktion der

Zeit

$$n_1 = Q \Delta R_{PC} c_E(0) k_1 t \quad (3.32)$$

In Gl.(3.32) ist ΔR_{PC} die photochemisch erzeugte Änderung der Molrefraktion, d.h. die Differenz der Molrefraktionen von Produkt R_P und Edukt R_E .

$$\Delta R_{PC} = (R_P - R_E) \quad (3.33)$$

Um ein holographisches Gitterexperiment quantitativ auswerten zu können, ist es notwendig, ΔR_{PC} aus den Absorptionsspektren von Edukt und Produkt der Reaktion zu ermitteln /29,30/. Ausgehend vom Modell des gedämpften harmonischen Oszillators /72/, mit dem sich Absorption und Dispersion in einem Material beschreiben lassen, findet man für die Molrefraktion R als Funktion der Wellenlänge λ /30/

$$R(\lambda) = \frac{2300}{3\pi^2 c d s} \sum \frac{\int OD_S(\lambda') d\lambda'}{[1 - (\lambda_S/\lambda)^2] + (\gamma_S^W)^2 / [\lambda^2 (1 - (\lambda_S/\lambda)^2)]} \quad (3.34)$$

In Gl.(3.34) summiert man über alle elektronischen Übergänge s des Materials auf. γ_S^W ist die Dämpfungskonstante in Wellenlängeneinheiten, λ_S die Wellenlänge, bei der der Übergang stattfindet und OD_S die optische Dichte der zugehörigen Bande im Absorptionsspektrum. Für die Wahl von λ_S und der Integrationsgrenzen in Gl.(3.34) muß man zwischen einem homogen und einem inhomogen verbreiterten Übergang unterscheiden /30,90/. Bei Raumtemperatur wurden aus bisherigen Untersuchungen /14,91/ nur homogen verbreiterte Übergänge gefunden. Da alle Gitterexperimente in dieser Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wurde für die Berechnung von ΔR_{PC} mit Hilfe der Gl.(3.34) und (3.33) immer eine homogene Verbreiterung der Absorptionsbanden angenommen. Für Gitterexperimente bei tiefen Temperaturen /92,93/ tragen homogene und inhomogene Verbreiterung des Übergangs zur Absorptionsbande im Spektrum bei und sind deshalb bei der Berechnung von ΔR_{PC} zu berücksichtigen /90/.

Gl.(3.34) ist nicht dazu geeignet, die absolute molare Refraktion eines Stoffes zu bestimmen, da man aus dem Absorptionsspektrum im Regelfall nur elektronische Übergänge bis ungefähr 190 nm erfassen kann. Bei

niedrigeren Wellenlängen absorbiert bereits Luft. Dann müßte man Vakuum-UV-Messungen durchführen. Für die Auswertung eines holographischen Gitterexperiments genügt es jedoch, die Differenz der Molrefraktion (ausgelöst durch eine photochemische Reaktion) zu ermitteln. Dabei kann man in guter Näherung davon ausgehen, daß die elektronischen Übergänge im fernen UV (Anregung innerer Elektronen) durch die Reaktion nicht beeinflusst werden im Gegensatz zu den elektronischen Übergängen bei längeren Wellenlängen, die aus der Anregung von Valenzelektronen entstehen. Es reicht deshalb normalerweise aus, Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV mit Hilfe von Gl.(3.34) auszuwerten, um dann nach Gl.(3.33) die photochemisch verursachte Änderung der Molrefraktion ΔR_{PC} zu berechnen.

Aus den Gl.(3.33), (3.32) und (3.15) findet man die Beugungsamplitude des Phasengitters P als Funktion der Detektionswellenlänge $\lambda_p = \lambda$ ($\theta_p = \theta$) und als Funktion der Zeit.

$$P(\lambda, t) = \pi d n_1(\lambda, t) / \lambda \cos \theta = (\pi d / \lambda \cos \theta) Q \Delta R_{PC}(\lambda) c_E(0) k_1 t \quad (3.35)$$

Gl.(3.35) gilt unter der für den Beginn des Gitterwachstums gerechtfertigten Näherung, daß $\sin \alpha \approx \alpha$ und beschreibt ein lineares Wachstum der Beugungsamplitude des Phasengitters mit der Zeit als Folge einer photochemischen Reaktion erster Ordnung.

Der Zusammenhang zwischen P und der Detektionswellenlänge λ ist durch das Verhältnis $\Delta R_{PC} / \lambda$ bestimmt (siehe Gl.3.35).

Um photochemisch ein Amplitudengitter mit der Beugungsamplitude A zu erzeugen, muß der Absorptionskoeffizient a durch die Reaktion verändert werden (siehe die Gl.(3.11b) und (3.15b und c)). Absorptionskoeffizient, Extinktionskoeffizient ε und Konzentration c eines Stoffes sind folgendermaßen miteinander verknüpft [11,71/

$$a(\lambda) = 2.3 \varepsilon(\lambda) c \quad (3.36)$$

Die Gesamtänderung des Absorptionskoeffizienten Δa ergibt sich als Funktion der Konzentrationsänderungen der Reaktionsteilnehmer Δc_i

$$\Delta a(\lambda) = 2.3 d \sum \varepsilon_i(\lambda) \Delta c_i \quad (3.37)$$

Entsprechend Gl.(3.31), die das Phasengitter als Folge einer Reaktion erster Ordnung beschreibt, erhält man für das Amplitudengitter

$$\Delta a(r, x, t) = 2.3d[\varepsilon_E \Delta c_E(r, x, t) + \varepsilon_P \Delta c_P(r, x, t)] \quad (3.38)$$

Mit den Gl.(3.28) und (3.15) findet man die folgende Beziehung für die Beugungsamplitude des Amplitudengitters A als Funktion von Detektionswellenlänge und Zeit ($\sinh \alpha \approx \alpha$)

$$A(\lambda, t) = d a_1(\lambda, t) / 4 \cos \theta = (2.3d/4 \cos \theta) \Delta \varepsilon(\lambda) c_E(0) k_1 t \quad (3.39)$$

Wie Gl.(3.39) zeigt, sollte A(t) ebenso wie P(t) linear mit der Zeit anwachsen. In Gl.(3.39) ist $\Delta \varepsilon(\lambda) = \varepsilon_P(\lambda) - \varepsilon_E(\lambda)$ die Differenz zwischen den Extinktionskoeffizienten des Produkts ε_P und des Edukts ε_E und bestimmt die Abhängigkeit von A von der Wellenlänge des Lesestrahls λ .

3.2.2. Das holographische Gitter: hervorgerufen durch einen photomechanischen Effekt

Unter einem photomechanischen Effekt versteht man eine lichtinduzierte Änderung der Konformation und damit der Dichte eines Materials, also einer Umwandlung von Lichtenergie in mechanische Energie /87,94–110/. Photomechanische Effekte in Polymeren werden seit einiger Zeit verstärkt untersucht, da sie Aufschluß über die Mikroviskosität des Polymers, d.h. über die Verteilung des freien Volumens im Polymer /111/, geben können. Bis vor kurzem wurden nur reversible unimolekulare Photoreaktionen zur Initiierung von photomechanischen Effekten verwendet, so zum Beispiel die cis–trans Umlagerung von aromatischen Azoverbindungen /94–98/ und die Ringöffnungs–Ringschlußreaktionen von Spiroverbindungen /99–102/. Die Initiatormoleküle wurden 1) einfach im Polymer gelöst, 2) in die Hauptkette eingefügt oder 3) als chromophore Seitengruppe an die Polymerkette gebunden. Man verwendete vernetzte gummiartige Polymere (Glasübergangstemperatur $T_g \ll$ Raumtemperatur /111/) und unvernetzte Polymere als Matrix. Der photomechanische Effekt wurde über Dehnungs– und Spannungsmessungen an Probekörpern untersucht. Man fand:

- 1) daß die Beweglichkeit der Polymerketten die chemische Reaktionsrate bestimmen kann /87,103–107/,
- 2) daß selbst bei reversiblen Photoreaktionen der photomechanische Effekt

nicht in jedem Fall reversibel ist /95/,

3) daß der photomechanische Effekt proportional zur Konzentration des photoreaktiven Stoffes ist, solange diese klein ist /108/,

4) daß größere Änderungen in der Struktur des Initiatormoleküls auch zu größeren Änderungen in der Konformation der Polymerketten führen /87/ (so produziert die Ringöffnung einer Spiropyranverbindung einen stärkeren photomechanischen Effekt als die cis-trans Umlagerung einer Azo-verbindung),

5) und daß gummiartige Netzwerke mit Initiatormolekülen, die chemisch an das Netzwerk gebunden sind, den bisher höchsten Effekt von 2-3% relativer Kontraktion zeigten /109,110/.

Nicht nur die oben genannten unimolekularen Reaktionen, sondern auch bimolekulare Photoreaktionen in polymerer Matrix können deutliche photomechanische Effekte nach sich ziehen, insbesondere dann, wenn es sich dabei um Reaktionen handelt, bei denen die Matrix oder Teile davon einen der beiden Reaktionspartner stellt. Die photochemisch modifizierten Polymerketten gehen möglicherweise neue physikalische oder chemische Bindungen ein (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, Vernetzungen) und unterstützen so eine Konformationsänderung. Dies wurde erstmalig bei der Photoreaktion von p-Benzoquinon in Poly(ethyl- α -cyanoacrylat) /38/, bei der Restpolymerisation von monomerem Alkyl- α -Cyanoacrylat gelöst in Poly(alkyl- α -cyanoacrylat) (siehe Kap.4) und bei der Wasserstoffabstraktion von Benzophenon in polymeren Alkylmethacrylaten /30,86/ festgestellt, und zwar jeweils mit Hilfe eines Gitterexperiments. Gerade bei kleinen photomechanischen Effekten bietet das Gitterexperiment eine wesentlich empfindlichere Untersuchungsmethode gegenüber den üblicherweise in der Polymerforschung verwendeten Dehnungs- und Spannungsmessungen /111/.

Die photomechanisch erzeugte Dichteänderung in einer polymeren Matrix wirkt sich nur auf den Brechungsindex und nicht auf den Absorptionskoeffizienten eines Materials aus (spektrale Verschiebungen durch Dichteänderung /112,113/ und Absorptionsänderungen auf Grund der Änderung von Dicke und Konzentration seien an dieser Stelle vernachlässigt, da es sich um außerordentlich kleine Effekte handelt, die unter den Bedingungen

eines phaseninsensitiven Gitterexperiments keine Rolle spielen). Man kann eine beobachtbare effektive Änderung der molaren Refraktion ΔR_{eff} definieren, die als Folge einer Photoreaktion und eines zusätzlichen photomechanischen Matrixeffekts entsteht

$$\Delta R_{\text{eff}}(\lambda) = \Delta R_{\text{PC}}(\lambda) + K \quad (3.40)$$

$\Delta R_{\text{PC}}(\lambda)$ in Gl.(3.40) ist die photochemisch erzeugte Änderung der Molrefraktion, die sich nach den Gl.(3.33) und (3.34) aus den Absorptionsspektren von Produkt und Edukt der Photoreaktion errechnen läßt. K entsteht aus der relativen Dichteänderung $[\Delta \rho / \rho_{\text{P}} c_{\text{E}}(0)]$ und ist im Gegensatz zu $\Delta R_{\text{PC}}(\lambda)$ unabhängig von der Detektionswellenlänge λ /7/

$$K = [1000 (n^2 - 1)/(n^2 + 2)] [\Delta \rho / \rho_{\text{P}} c_{\text{E}}(0)] \quad (3.41)$$

In Gl.(3.41) ist ρ_{P} die Dichte des Materials nach beendeter Photoreaktion und $\Delta \rho$ die entsprechende Dichteänderung. Mit einem photochemisch ausgelösten Matrixeffekt, d. h. $K = 0$ in Gl.(3.40) ändert sich Gl.(3.35) für die Beugungsamplitude des Phasengitters P zu

$$P(\lambda, t) = \pi d n_1 / \lambda \cos \theta = (\pi d / \lambda \cos \theta) Q [\Delta R_{\text{PC}}(\lambda) + K] c_{\text{E}}(0) k_1 t \quad (3.42)$$

während Gl.(3.39) für die Beugungsamplitude des Amplitudengitters A nach wie vor Gültigkeit besitzt. Bei der Ableitung von Gl.(3.42) wurde vorausgesetzt, daß die Dichteänderung $\Delta \rho(t)$ zu jedem Zeitpunkt proportional zur Konzentrationsänderung von Produkt und Edukt ist. Ferner wurde auch hier vernachlässigt, daß die Änderung der Dichte des Materials auch zu einer Änderung der Dicke führt, da die Auswirkung der Dickenänderung auf die Beugungsamplitude P gering ist, im Vergleich zur Änderung von P durch die Dichteänderung. $\Delta \rho$ in Gl.(3.41) kann positiv sein, wenn die polymere Matrix schrumpft und negativ, wenn sie sich ausdehnt. Entsprechend wird K in Gl.(3.40) und (3.42) positiv oder negativ und kann je nach Vorzeichen und Wert von ΔR_{PC} diese Größe verstärken, abschwächen oder überwiegen.

3.2.3. Das holographische Gitter: hervorgerufen durch eine photoinduzierte Änderung der molekularen Orientierung in der Matrix

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, wie ein photomechanischer

Matrixeffekt durch die photochemische Reaktion ausgelöst werden kann und dann einen Beitrag zur Änderung des Brechungsindex und damit zur Beugungsamplitude des Phasengitters P liefert. In diesem Abschnitt soll kurz auf einen Matrixeffekt anderer Art eingegangen werden, nämlich eine Änderung des Brechungsindex, die aus einer Um- oder Desorientierung der molekularen Bausteine der Matrix entsteht. Als Beispiel soll eine präorientierte Matrix herangezogen werden, die für die Wellenlänge des Detektionsstrahls optisch aktiv ist, d.h. für zirkular polarisiertes Licht doppelbrechend wirkt /76/. Erzeugt man in dieser Matrix durch die photochemische Reaktion eine Desorientierung in den Maxima des Interferenzmusters, dann ergibt sich für einen zirkular polarisierten Detektionsstrahl eine Modulation des Brechungsindex einfach dadurch, daß die Matrix in den beleuchteten Stellen nicht mehr doppelbrechend ist. Man kann die Doppelbrechung definieren durch /76/

$$\delta n = n^r - n^l \quad (3.43a)$$

mit n^r und n^l den Brechungsindices für rechts bzw. links zirkular polarisiertes Licht. Der Brechungsindex des desorientierten Materials n^0 ist

$$n^0 = (n^r + n^l) / 2 \quad (3.43b)$$

Ein zirkular polarisierter Detektionstrahl "sieht" nach vollendeter Desorientierung ein Phasengitter, das zwischen n^r bzw. n^l und n^0 kosinusförmig moduliert ist. Für die Modulationsamplitude des Phasengitters ergibt sich dann die Beziehung

$$n_1^r = -n_1^l = (n^l - n^r)/4 = -\delta n/4 \quad (3.44)$$

Setzt man wieder voraus, daß die photoinduzierte Änderung des anisotropen Brechungsindex proportional zur Konzentrationsänderung von Photoprodukt und -edukt ist, dann gilt für die effektive Änderung der molaren Refraktion

$$\Delta R_{\text{eff}} = \Delta R_{\text{PC}} + K' \quad (3.45a)$$

mit dem anisotropen Verstärkungsparameter K' . Für K' findet man den Zusammenhang mit der zirkularen Doppelbrechung δn

$$K' = \pm \delta n / 2 c_E(0) Q \quad (3.45b)$$

Je nachdem, ob der Laserstrahl rechts oder links zirkular polarisiert ist, haben K' und δn in Gl.(3.45b) gleiches oder umgekehrtes Vorzeichen. Die Beziehung für die Beugungsamplitude des resultierenden Phasengitters lautet (vergleiche Gl.3.42)

$$P(\lambda) = (\pi d / \lambda \cos \theta) Q [\Delta R_{PC}(\lambda) + K'] c_E(0) k_1 t \quad (3.45c)$$

Bei dieser Ableitung wurde das Beispiel einer photochemisch zerstörten zirkularen Doppelbrechung deshalb gewählt, weil genau dieser Effekt in der vorliegenden Arbeit untersucht worden ist (siehe Kap.9). Die Gl.(3.43) bis (3.45) können jedoch in ähnlicher Weise für Zerstörung oder Induzierung (Kerreffekt) von linearer Doppelbrechung oder für eine photoinduzierte Änderung der optischen Anisotropie abgeleitet werden. Bei einer Änderung des anisotropen Brechungsindex der Matrix kann K' in Gl.(3.45a und c) ebenso wie der photomechanische Parameter K in den Gl.(3.40) und (3.42) die photochemisch erzeugte Änderung der molaren Refraktion verstärken, abschwächen oder dominieren, je nachdem welchen Wert und welches Vorzeichen δn besitzt und abhängig von der Polarisierung des Detektionsstrahls. Da letztere im Regelfall jedoch frei wählbar ist, kann im Gegensatz zum photomechanischen Effekt die vorteilhafteste Situation, d.h. eine Verstärkung, in jedem Fall erreicht werden.

3.3 Beugungsamplituden und Beugungseffizienz des holographischen Gitters als Funktion der Wellenlänge

Beugungsamplituden und Beugungseffizienz des holographischen Gitters hängen stark von der Detektionswellenlänge λ ab, insbesondere in Bereichen, in denen durch die Photoreaktion starke Änderungen in der Absorption eines Materials ausgelöst werden. Dies kann man sich an Hand von Abb.3.6 verdeutlichen. Abb.3.6a zeigt eine homogen verbreiterte Absorptionsbande mit einer optischen Dichte $OD=1.3$ ($c_E(0) = 0.2 \text{ Mol/l}$, $d = 450 \text{ } \mu\text{m}$), die durch die Photoreaktion verschwindet. Nach Gl.(3.39) erhält man die entsprechend negative Beugungsamplitude $A(\lambda)$ und nach Gl.(3.35) die Beugungsamplitude $P(\lambda)$ (siehe Abb.3.6b). Nähert man sich dem Absorptionsmaximum von der langwelligen Seite, so ist $P(\lambda)$ zuerst negativ, schneidet bei der zentralen Wellenlänge des Absorptionsmaximums die Nulllinie und wird dann positiv. Maximum und Minimum in $P(\lambda)$

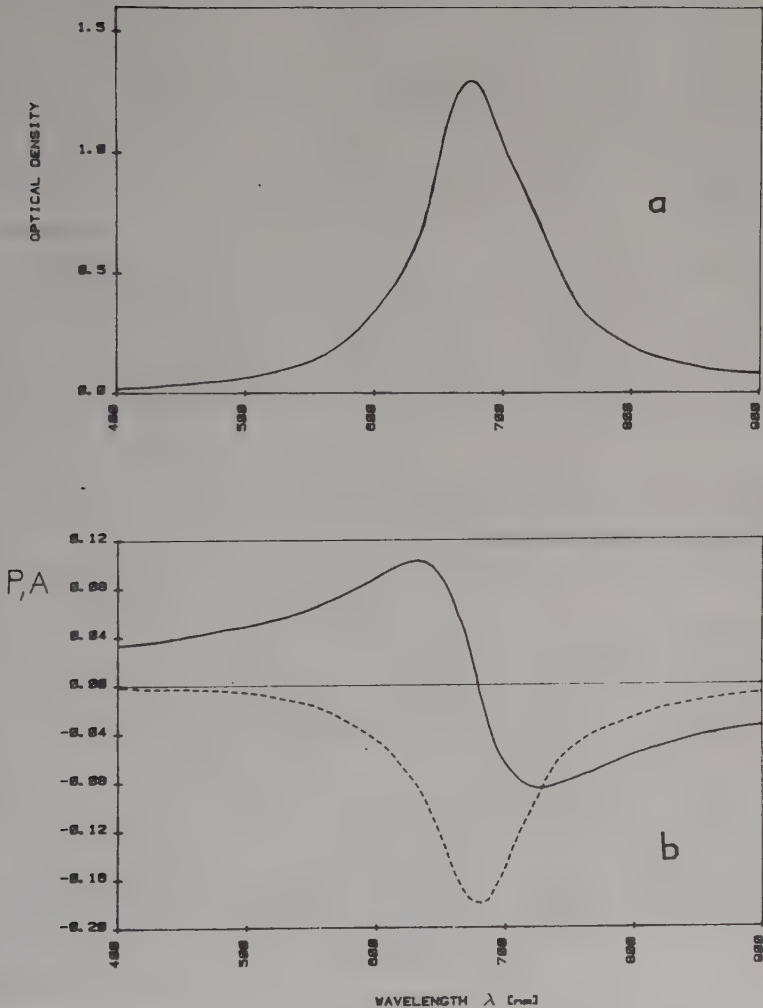


Abb.3.6 a) Eine photochemisch vernichtete Absorptionsbande des Aufzeichnungsmaterials ($c_E(0) = 0.2 \text{ Mol/l}$, $d = 450 \mu\text{m}$) und berechnete Funktionen für
b) die resultierenden Modulationsamplituden $P(\lambda)$ und $A(\lambda)$

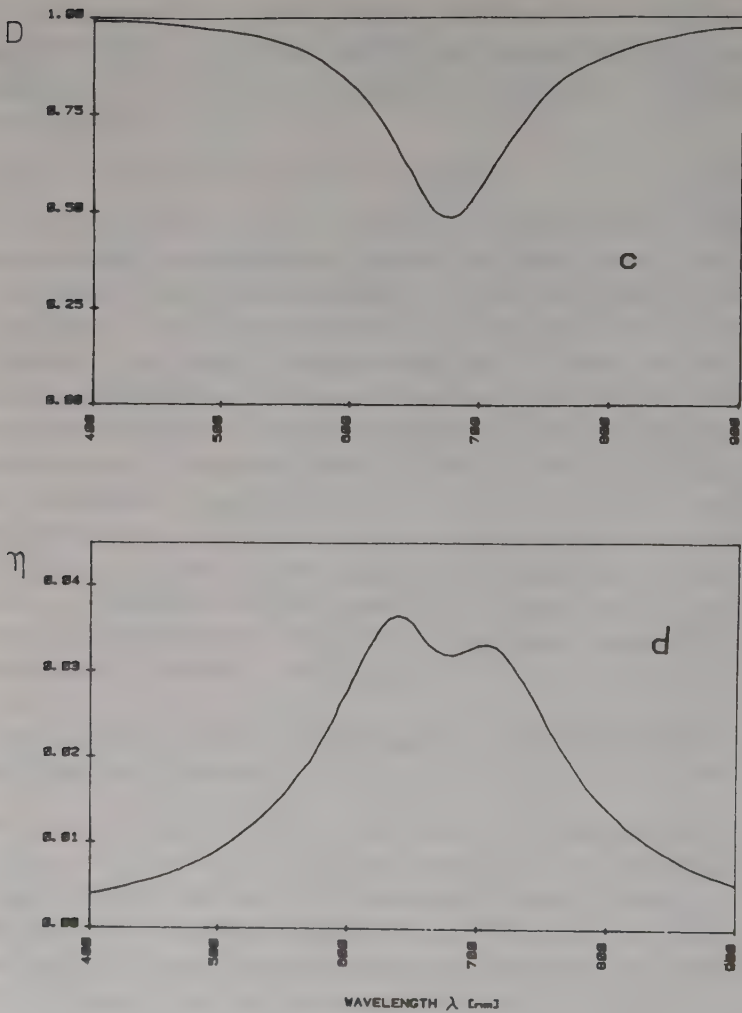


Abb.3.6 Berechnete Funktionen für c) die Transmissionsfunktion $D(\lambda)$
d) die resultierende maximale Beugungseffizienz $\eta(\lambda)$

erscheinen bei den Wellenlängen, die der Halbwertsbreite der Absorptionsbande entsprechen.

Die Beugungseffizienz des holographischen Gitters $\eta(\lambda)$ ergibt sich aus der Überlagerung der Quadrate der Beugungsamplituden $P^2(\lambda)$ und $A^2(\lambda)$ (siehe Gl.(3.16)). Deshalb ist $\eta(\lambda)$ über den gesamten Wellenlängenbereich hin positiv und läßt keine Aussage über die Vorzeichen von P und A zu. Im Absorptionsmaximum resultiert $\eta(\lambda)$ allein aus $A^2(\lambda)$, außerhalb der Wellenlängen, die der Halbwertsbreite der Absorptionsbande entsprechen, im wesentlichen aus $P^2(\lambda)$. Die Linienform von $\eta(\lambda)$ wird jedoch außer durch $P^2(\lambda)$ und $A^2(\lambda)$ auch durch das Quadrat der Transmissionsfunktion $D^2(\lambda)$ bestimmt (siehe Gl.(3.16) und Abb.3.6c). Da die Dämpfung durch $D^2(\lambda)$ im Zentrum der Absorptionsbande am größten ist, zeigt $\eta(\lambda)$ bei einer genügend hohen optischen Dichte die typische M-Form /114-116/, wie in Abb.3.6d dargestellt. Die beiden Maxima in $\eta(\lambda)$ resultieren auf Grund der Quadratbildung in Gl.(3.16) aus Maximum und Minimum in $P(\lambda)$. Bei den zugehörigen Wellenlängen wirkt sich die Dämpfung nur noch in geringem Maße aus. Das Minimum in der Kurve $\eta(\lambda)$ dagegen, wird umso tiefer je größer die maximale optische Dichte der Absorptionsbande wird, da es im wesentlichen durch $D(\lambda)$ bestimmt wird.

Wenn umgekehrt, durch die Photoreaktion eine Absorptionsbande wie in Abb.3.6a in der Probe erzeugt wird, so wirkt sich dies nur auf die Vorzeichen der Beugungsamplituden P und A aus. $A(\lambda)$ ist dann positiv und $P(\lambda)$ ist auf der langwelligen Seite des Absorptionsmaximums positiv und auf der kurzwelligen negativ. $D(\lambda)$ und $\eta(\lambda)$ bleiben gleich, wenn die Funktionen, wie in Abb.3.6, für 100% igen Umsatz der photoreaktiven Komponente berechnet werden. Für geringeren Umsatz ist $D(\lambda)$ natürlich nicht mehr gleich und entsprechend besitzt $\eta(\lambda)$ bei einer verschwindenden Absorptionsbande ein tieferes Minimum als bei einer entstehenden Absorptionsbande.

In Abb.3.7 ist die Auswirkung eines zur photochemischen Reaktion entsprechend Abb.3.6 zusätzlichen photomechanischen Matrixeffekts auf $P(\lambda)$ und $\eta(\lambda)$ illustriert. Die durchgezogenen Kurven in Abb.3.7 gelten für eine Kontraktion der Matrix ($K = 3.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ [$\Delta\epsilon / \epsilon_P c_E(0)$] = 0.01 l/Mol in den Gl.(3.40) - (3.42)). Die gestrichelten Kurven gelten für eine

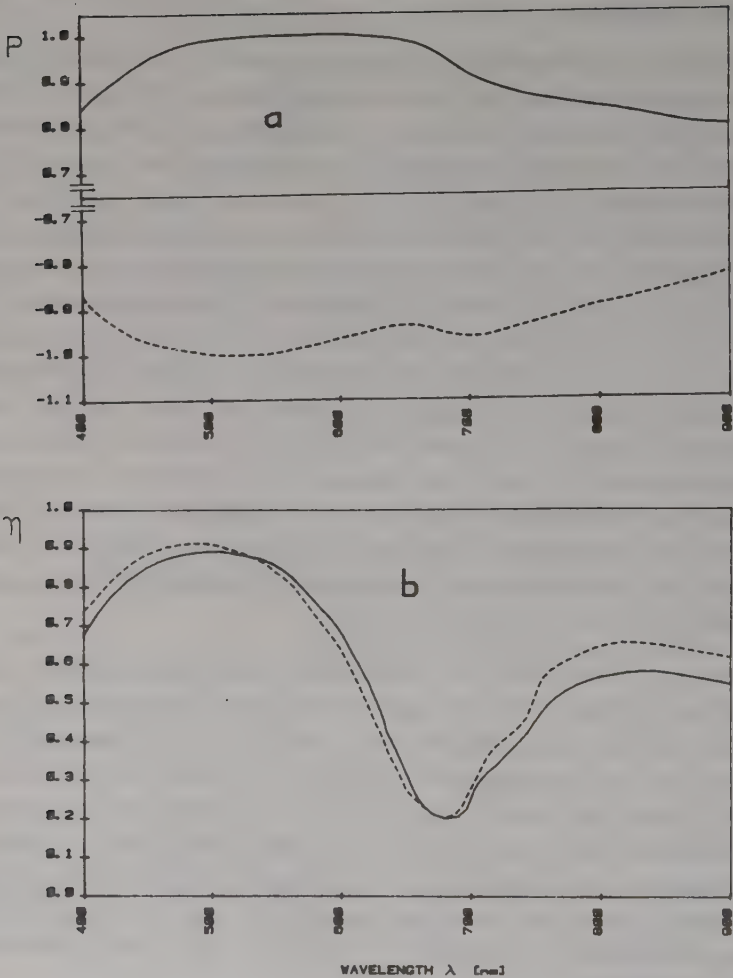


Abb.3.7 Modulationsamplitude $P(\lambda)$ (a) und Beugungseffizienz $\eta(\lambda)$ (b) bei einem zusätzlichen photomechanischen Effekt mit positiver Dichteänderung (—) und negativer Dichteänderung (---).

Expansion der Matrix ($K = -3.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, $[\Delta \epsilon / \epsilon_P c_E(0)] = -0.01 \text{ l/Mol}$).

Abhängig davon, ob K positiv oder negativ ist, ist auch $P(\lambda)$ – das nun überwiegend auf K beruht (siehe Gl.(3.42)) – über den gesamten Wellenlängenbereich positiv oder negativ. Außerdem variiert $P(\lambda)$ nur wenig mit der Wellenlänge, da der kleine Wert von $\Delta R_{PC}(\lambda)$ in Gl.(3.42) gegenüber dem großen konstanten Wert K kaum mehr eine Rolle spielt. Der Verlauf des Absolutwerts $|P(\lambda)|$ wird deutlich unsymmetrisch und für positives und negatives K unterschiedlich.

Bei einem dominierenden photomechanischen Matrixeffekt ist $P \gg A$, d.h. die Beugungseffizienz $\eta(\lambda)$ wird überwiegend durch $P^2(\lambda)$, d.h. $|P(\lambda)|$ bestimmt (siehe Gl.(3.16)). In der Konsequenz ergibt sich ein für positives und negatives K unterschiedlicher Verlauf für $\eta(\lambda)$ (siehe Abb.3.7b). Aus einer Messung von η als Funktion der Wellenlänge sollte somit der Rückschluß möglich sein, ob K positiv oder negativ ist.

In der Praxis ist die wellenlängenabhängige Detektion des holographischen Gitters jedoch nur außerhalb der Absorptionsbande einer Probe zuverlässig anwendbar. Innerhalb von Absorptionsbanden dominiert die starke Variation $D^2(\lambda)$ die geringe Variation von $P^2(\lambda)$ und bestimmt die Linienform von $\eta(\lambda)$ (siehe Gl.(3.16) und Abb.3.17b). Innerhalb von Absorptionsbanden kann deshalb $P^2(\lambda)$ bzw. $|P(\lambda)|$ und damit das Vorzeichen von K aus einer Messung von $\eta(\lambda)$ innerhalb der Detektionsgrenzen des Experiments nicht zuverlässig bestimmt werden.

Die oben angeführten theoretischen Überlegungen zur Linienform der Beugungsamplituden und der Beugungseffizienz des holographischen Gitters konnten in den Kap.4.2.4, Kap.6.4.1 und Kap.7.4.1.1 experimentell nachvollzogen werden. Aus dem Vergleich zwischen Theorie und Experiment lassen sich wichtige Rückschlüsse auf den Gitterbildungsmechanismus ziehen.

3.4 Die phaseninsensitive Gittermethode

3.4.1. Das Grundprinzip der experimentellen Anordnung

Für holographische Gitterexperimente können prinzipiell Dauerstrich (cw)–

oder gepulste Laser verwendet werden. In dieser Arbeit wurden jedoch nur cw- Experimente durchgeführt. Deshalb beziehen sich die folgenden Ausführungen auf das cw-Gitterexperiment. Der für die Erzeugung des holographischen Gitters verwendete Laserstrahl wird mit einem geeigneten Strahlteiler in Objekt(o)- und Referenzstrahl(r) geteilt. o- und r-Strahl werden durch mehrere Linsen geführt, um den gewünschten Strahlenradius w_0 einzustellen, und auf der Probe unter dem Winkel $2\theta_0$ überlagert. Dabei muß die Differenz Δl der optischen Weglängen von o- und r-Strahl deutlich kleiner als die Kohärenzlänge des Lasers sein. Letztere lag, je nachdem mit welchem Laser und ob mit oder ohne Intracavity Etalon gearbeitet wurde, zwischen 0.5 cm (Kryptonlaser ohne Etalon) und ungefähr 2 m (Kryptonlaser mit Etalon).

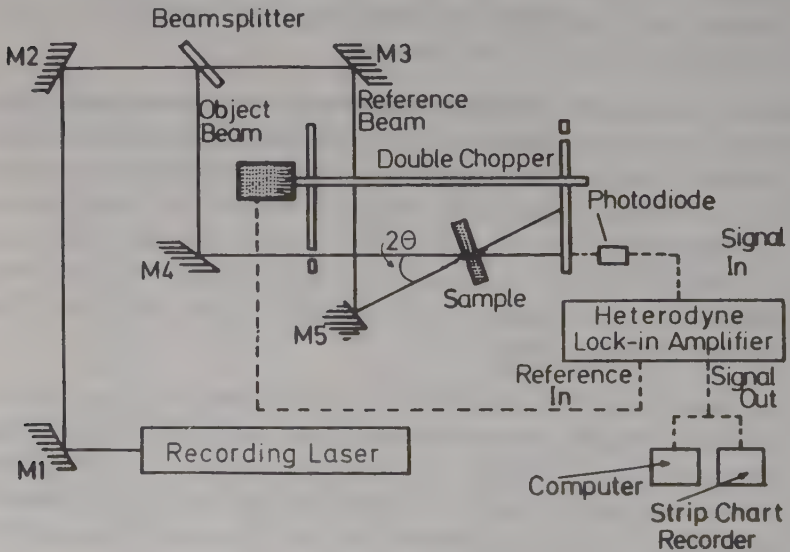


Abb.3.8 Experimentelle Konfiguration zur Erzeugung und zum Auslesen eines holographischen Gitters bei gleicher Schreib- und Lesewellenlänge

Abb.3.8 zeigt eine mögliche Konfiguration des Experiments. Dabei wird das

Gitter mit derselben Wellenlänge erzeugt und ausgelesen. Ein Doppelchopper unterbricht während des Auslesevorgangs den Objektstrahl. Der Vorteil dieser Konfiguration liegt darin, daß der Braggwinkel $\theta_p = \theta_e$ bei der Detektion auf jeden Fall genau eingehalten wird.

Dies ist bei der zweiten möglichen Konfiguration des holographischen Gitterexperiments in Abb.3.9 mit unterschiedlichen Wellenlängen für Schreiben und Lesen des Gitters häufig nicht ohne Schwierigkeiten realisierbar, insbesondere dann, wenn sehr dicke Gitter ausgelesen werden sollen. Bei dicken Gittern ist die Braggbedingung sehr viel genauer einzuhalten /20/ (siehe Gl.(3.13b)). Der Vorteil der zweiten Konfiguration liegt darin, daß man eine beliebige Lesewellenlänge wählen kann, die weit außerhalb jeder Absorptionsband von Photoedukt und Produkt liegt. Damit ist es möglich, mit sehr hohen Intensitäten auszulesen, ohne daß es zu einer Reaktion, d. h. zu einer Auslöschung des holographischen Gitters durch den Lesestrahl kommt.

Die experimentelle Anordnung muß in jedem Fall mechanisch sehr stabil sein, da die Periodizität der erzeugten Gitter im Bereich einiger μm liegt. Um eine Übertragung mechanischer Schwingungen des Bodens zu verhindern, wurde ein Experimentiertisch verwendet, der aus einem Stryporblock besteht. Darauf liegt auf mit Luft gefüllten Gummischläuchen ein Sandbecken. Das Sandbecken enthält eine 1,6 t schwere Granitplatte (12 cm $\times$ 120 cm $\times$ 300 cm). Die Laser und alle optischen Elemente sind auf die Granitplatte montiert, die durch die Bodenschwingungen zwar eine Auslenkung um 1–2 μm erfährt, jedoch verwindungssteif schwingt und deshalb eine Auswirkung der Bodenerschütterungen auf das Gitterexperiment verhindert /28/.

Die Leistung des gebeugten Strahls wird mittels einer Photodiode und eines Lock-In-Verstärkers zeitlich verfolgt. Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers wird zum einen direkt in einen x-y-Schreiber gegeben und zum anderen mit Hilfe eines Analog/Digital-Wandlers (μlog , Modell 129) von einem Kleinrechner (Hewlett Packard, Modell 9817) gespeichert und ausgewertet /90/. Strahlleistungen wurden mit zwei kalibrierten Photometern (UDT, Modell 161 mit Meßkopf 222 und Coherent, Modell 212) sowie einem thermischen Meßgerät (Coherent, Modell 210) gemessen.

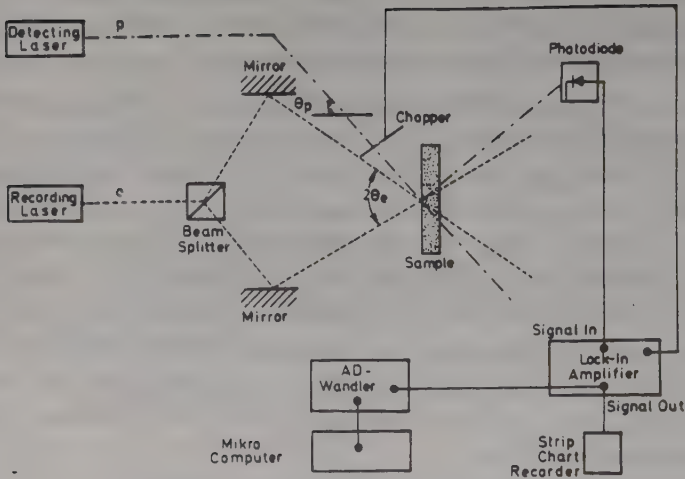


Abb.3.9 Experimentelle Konfiguration zur Erzeugung und zum Auslesen eines holographischen Gitters bei unterschiedlicher Schreib- und Lesewellenlänge

3.4.2. Die Informationsinhalte

Bei einem phaseninsensitiven Gitterexperiment nimmt man die Beugungseffizienz $\eta' = (g)^{-1} \eta$ (siehe Gl.(3.17b)) als Funktion der Zeit auf. Man erhält sogenannte (PIH)-Gitterwachstumscurven. Dabei gilt nach den Gl.(3.16), (3.39) und (3.42)

$$\eta = \{[(\pi d / \lambda \cos \theta) \times Q (\Delta R_{PC} + K)]^2 + [(2.3d / 4 \cos \theta) \Delta \varepsilon]^2\} D^2 c_E^2(0) k_T^2 t^2 \quad (3.46)$$

Die PIH-Wachstumscurven wachsen zu Beginn von Photoreaktion und Gitterwachstum nach Gl.(3.46) quadratisch mit der Zeit.

$$\eta = a t^2 \quad (3.47a)$$

$$\sqrt{a} = \sqrt{a} t \quad (3.47b)$$

$\sqrt{a}$ bezeichnet man als die Steigung der (linearisierten) PIH-Wachstums-kurven. Mit Gl.(3.27c) für die Modulationsamplitude der Reaktionskonstante k_1 erhält man

$$\sqrt{a} = \text{Konst. } I_1^s \quad (3.48a)$$

und entsprechend

$$\lg \sqrt{a} = \lg(\text{Konst.}) + s \lg I_1 \quad (3.48b)$$

Die logarithmische Auftragung von $\sqrt{a}$ gegen I_1 bildet nach Gl.(3.48b) eine Gerade mit der Steigung s , die die Anzahl der mechanistisch notwendigen Photonen angibt. Bei einer 1P2N Photoreaktion sollte $s = 1$ sein. Die Quantenausbeute Φ einer solchen Reaktion erhält man aus den Wachstums-kurven [20,28,29], vorausgesetzt, es tritt kein Matrixeffekt auf ($K, K' = 0$, d.h. $\Delta R_{\text{eff}} = \Delta R_{\text{PC}}$ in den Gl.(3.40) und (3.45a)) nach

$$\Phi = \sqrt{a} / (D c_E(0) 2303 \epsilon_E I_1 \times \{[\pi d / \lambda \cos \theta] Q \Delta R_{\text{PC}}\}^2 + \{[2.3d / 4 \cos \theta] \Delta \epsilon\}^2)^{1/2} \quad (3.49)$$

Die Quantenausbeute einer Zwei-Photonen Reaktion mit $s = 2$ in Gl.(3.48b) läßt sich ebenfalls aus der Steigung der PIH-Wachstumskurve berechnen, wenn man den Extinktionskoeffizienten ϵ_{E2} und die Lebens-dauer τ_{E2} des Zwischenzustands E_2 kennt (siehe Abb.3.5 und Gl.(3.23)).

Wird die Photoreaktion von einem Matrixeffekt begleitet, dann kann man aus der Steigung $\sqrt{a}$ lediglich den Absolutwert der effektiven Änderung der molaren Refraktion ΔR_{eff} ermitteln (Gl.(3.40)).

$$|\Delta R_{\text{eff}}| = \{(\sqrt{a} / D c_E(0) 2303 \epsilon_E \Phi I_1)^2 - [2.3 d / 4 \cos \theta] \Delta \epsilon\}^{1/2} (\lambda \cos \theta / \pi d Q) \quad (3.50)$$

Damit man $|\Delta R_{\text{eff}}|$ aus Gl.(3.50) berechnen kann, muß man die Quantenausbeute der Photoreaktion Φ in einem zusätzlichen Experiment bestimmen (z.B. mittels der Transmissionsspektroskopie, siehe Kap.6.2.2). Kann man begründete Annahmen über die Art des Matrixeffekts treffen, d.h.

das Vorzeichen von K oder K' in den Gl.(3.40) und (3.45a), dann erhält man K bzw. K' nach den Gl.(3.40) bzw. (3.45) durch den Vergleich von $|\Delta R_{\text{eff}}|$ mit der absorptionsspektroskopisch ermittelten photochemisch erzeugten Änderung der Molrefraktion ΔR_{PC} .

Neben den genannten Möglichkeiten:

- 1) der Bestimmung des photophysikalischen Termschemas einer Photo-reaktion
- 2) der Bestimmung der photochemischen Quantenausbeute,
- 3) der Bestimmung des Absolutwerts der effektiven Änderung der Molrefraktion und daraus abgeleitet, der Bestimmung der vorliegenden Matrixeffekte,

bietet das cw-Gitterexperiment noch eine Reihe anderer Informationsinhalte /20/, die in den Referenzen /20-27,117/ sehr genau beschrieben sind und an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden sollen.

3.5 Kriterien zur Charakterisierung eines Materials zur holographischen Aufzeichnung

Zur Charakterisierung eines holographischen Aufzeichnungsmaterialien sind, wie für alle optischen Aufzeichnungsmaterialien, die folgenden Kriterien von Bedeutung:

- 1) Die maximal erreichbare Beugungseffizienz η_{max} (siehe Gl.(3.14), die das Signal - zu - Rauschverhältnis beim Auslesen der Information bestimmt,
- 2) die Photoempfindlichkeit S des Materials, die in dieser Arbeit als das Verhältnis aus linearisierter Beugungseffizienz $\sqrt{\eta}$ und der Belichtung $E = I_1^{\text{S}} \times t$ definiert ist

$$S = \sqrt{\eta} / E = \sqrt{a} / I_1^{\text{S}} \quad (3.51)$$

(Es existieren mehrere unterschiedliche Definitionen für die Größe S in der Literatur /118,119/. Die meisten Autoren verwenden jedoch die Definition nach Gl.(3.51). Um somit die in dieser Arbeit ermittelten Werte mit den Werten bereits bekannter Materialien vergleichen zu können, wurde ebenfalls diese Definition herangezogen, obwohl die Photoempfindlichkeit S danach die Geometrieparameter des Experiments enthält (siehe die Gl.(3.46) und (3.47)).

- 3) die spektrale Empfindlichkeit, die den Wellenlängenbereich eingrenzt, in dem das Material photoempfindlich ist,
- 4) die Auflösung, d.h. die Zahl der möglichen Gitterabstände Λ/mm ,
- 5) ob ein Löschprozeß beim Auslesen des holographischen Gitters auftreten kann,
- 6) ob das holographische Gitter entwickelt und/oder fixiert werden muß,
- 7) ob die holographische Aufzeichnung reversibel ist.

Die Daten in Tab.3.1 wurden den Referenzen /6,7,16,17,33–41,75, 119–134/ entnommen und zeigen die wichtigsten der bisher entwickelten Materialgruppen und exemplarisch ihre charakteristischen Eigenschaften. Silberhalogenidfilme, dichromathaltige Gelatinefilme und thermoplastische Materialien sind bereits im Handel. Alle übrigen Gruppen befinden sich noch im Stadium der Entwicklung und Forschung. Silberhalogenidfilme bilden nach wie vor die photoempfindlichsten Materialien /17,33,119–121/, erreichen aber im Normalfall (die Ausnahme sind gebleichte Filme, deren Empfindlichkeit relativ gering ist) nur geringe Beugungseffizienzen (dünne Gitter) und müssen chemisch entwickelt und fixiert werden. Photo-thermoplastische Materialien /127,128/ sind ebenfalls ziemlich empfindlich. Die Auflösung, die man bei ihrer Verwendung erreicht ist jedoch gering und der Aufzeichnungsprozeß ist kompliziert. Dichromathaltige Gelatinefilme /17,33,121–123/ sind deutlich weniger empfindlich, als Silberhalogenidfilme. Die darin maximal erreichbaren Beugungseffizienzen sind jedoch beträchtlich höher.

Anorganische photorefraktive Materialien /129–134/ sind, soweit es mit Eisen dotiertes LiNbO_3 und LiTaO_3 betrifft /130/, relativ empfindlich, erreichen jedoch nicht die Empfindlichkeit des Silberhalogenidfilms. Sie zeigen außerdem einige grundsätzliche Einschränkungen bei der Verwendung als holographisches Aufzeichnungsmaterial. So sind die Dimensionen des Aufzeichnungsmaterials sehr begrenzt, da es sich um kleine Kristalle handelt. Ferner sind diese Kristalle oft nicht in der notwendigen Homogenität zu erhalten und zum dritten ist das aufgezeichnete Hologramm meist relativ kurzlebig.

Photopolymere /6,7,17,34–41,124–126/ d.h. photoreaktive Substanzen in polymerer Matrix stehen bisher an dritter Stelle in der Photoempfindlichkeit.

Tabelle 3.1 Holographische Aufzeichnungsmaterialien

Material	Reversibel	Entwicklungsprozeß	Photoempfindlichkeit (cm^2/J)	Spektrale Empfindlichkeit	Auflösung (Δ/mm)	Maximale Beugungseffizienz
Silberhalogenidfilm	nein	naßchemisch	$4 \times 10^2 - 10^1$	400 - 700 nm	$10^3 - 10^4$	0.05 0.60 (gebleicht)
Dichromatgelatine	nein	naßchemisch	10^{-2}	350 - 580 nm	10^4	0.90
Photoresist	nein	naßchemisch	10^{-2}	UV - 500 nm	3×10^3	0.30
Photopolymer	nein	Bleichprozeß	$10^{-1} - 10^{-4}$	UV - 600 nm	2×10^3	0.90
Photothermo-plast. Mater.	ja	Laden und Erwärmen	10^1	400 - 650 nm	10^3	0.30
Photorefraktive Mater. LiTaO_3 , $\text{FeBi}_{12}\text{SiO}_{20}$	ja ja	Erwärmen --	10^1 10^{-1}	350 - 500 nm 230 - 550 nm	10^3 10^4	0.20 0.25

Sie benötigen keinen naßchemischen Entwicklungsprozeß. Die Fixierung kann häufig durch uniformes Ausbleichen der Probe erfolgen. Dies führt jedoch in einigen Fällen zu einer Reduktion der Beugungseffizienz. Der fehlende Entwicklungsschritt bietet den Vorteil einer Zeitersparnis und die Möglichkeit, nach der Fixierung direkt auf eine aufgezeichnete Information zuzugreifen. Er hat jedoch auch den Nachteil, daß die eingeschriebenen holographischen Gitter bereits vollausgebildet sind, so daß es beim Überschreiben mit einem neuen Gitter zu Störungen des Schreibprozesses kommen kann. Aus diesem Grund wäre eine chemische Verstärkung von der Art, wie sie in Silberhalogenidsystemen vorliegt, von Vorteil, solange sie keinen Entwicklungsprozeß erfordert. Eine chemische Verstärkung durch eine Dunkelreaktion ist bei manchen Photopolymeren zu finden (siehe Kap.4 und Kap.7). In solchen Systemen kann bereits nach kurzer Belichtungsdauer eine hohe Beugungseffizienz erzielt werden. Deshalb bietet die chemische Verstärkung außer dem oben genannten Vorteil bei der Überlagerung vieler holographischer Gitter auch noch die Möglichkeit zu einer beträchtlichen Erhöhung der Photoempfindlichkeit zu gelangen.

Mit Ausnahme der photothermoplastischen Materialien lassen alle in Tab.3.1 genannten Materialgruppen eine recht hohe Auflösung erreichen. Sie zeigen jedoch alle einen entscheidenden Nachteil: Ihre spektrale Empfindlichkeit ist auf den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich des Lichts beschränkt. Gerade Materialien, die im Bereich des nahen Infrarot (NIR, 750–900 nm, Emission der Halbleiterlaser) empfindlich sind, könnten jedoch im Bereich der optischen Informationsaufzeichnung ein weites Einsatzfeld finden. Dies wurde in Kap 2.3 ausführlich erläutert.

Auf dem Weg zu einem NIR-empfindlichen photopolymeren holographischen Aufzeichnungsmaterial wird man zuerst nach einem photochemischen Prozeß suchen müssen, der durch NIR Licht induziert werden kann. An dieser Stelle sollen einige grundsätzliche Überlegungen, die Empfindlichkeit photopolymerer holographischer Aufzeichnungsmaterialien betreffend, vorangestellt werden. Alle Erwägungen gelten für dicke holographische Gitter, die eine deutlich höhere Beugungseffizienz erreichen lassen als dünne Gitter/33/. Nach W.J.Tomlinson /135/ gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Beugungsamplituden des

holographischen Gitters $|P/A|$, der maximal erreichbaren Beugungseffizienz $\eta_{\max}$ und der optimalen optischen Dichte der Probe zu Beginn der Aufzeichnung $OD_{\text{opt}}(0)$. Abb.3.10 ist Referenz /135/ entnommen und illustriert diesen Zusammenhang.

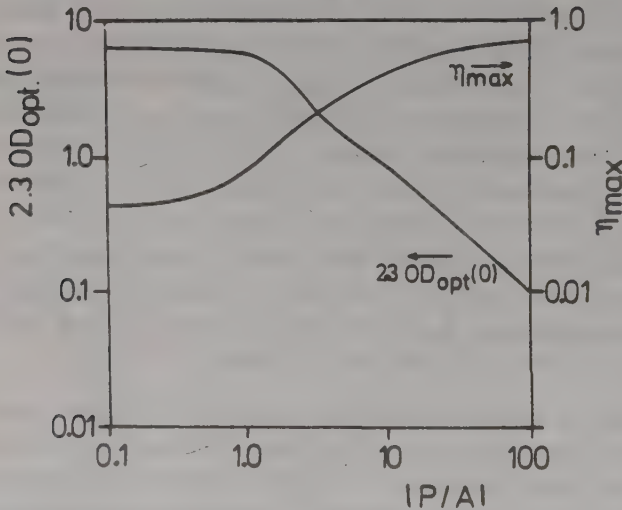


Abb.3.10 Theoretisch errechnete optimale optische Dichte $OD_{\text{opt}}(0)$ und maximal erreichbare Beugungseffizienz $\eta_{\max}$ als Funktion von $|P/A|$

Wenn $|P/A| = 0$, liegt ein reines Amplitudengitter vor. Ein reines Amplitudengitter läßt maximal die Beugungseffizienz $\eta_{\max} = 3.7\%$ zu /135/. Für $|P/A| \gg 1$ kann man umgekehrt das Amplitudengitter vernachlässigen. Mit einem reinen Phasengitter erreicht man, wie aus Abb.3.10 ersichtlich, eine maximale Beugungseffizienz $\eta_{\max} \approx 80\%$. Die Abweichung von $\eta_{\max} = 100\%$, dem theoretischen Wert, entsteht durch Sättigungseffekte entsprechend den Gl.(3.18), und durch Absorptions-

verluste, die im Realfall auftreten.

Somit wird aus Abb.3.10 vor allem deutlich, wie wichtig es für ein effizientes Material zur holographischen Aufzeichnung ist, daß das Verhältnis $|P/A|$ sehr groß ist, d.h., daß nach Möglichkeit ein reines Phasengitter vorliegt. Am nächstliegenden erscheint es, dazu Aufzeichnung und Detektion mit unterschiedlicher Wellenlänge durchzuführen und die Detektionswellenlänge so zu wählen, daß sie außerhalb der Absorptionsbanden des Materials liegt (siehe hierzu Abb.3.6b). Diese Methode ist in der Praxis nicht anwendbar. Bei komplexen Hologrammen kann man die Braggbedingung dabei nicht mehr einhalten. Es gibt jedoch zwei andere Möglichkeiten, ein reines Phasengitter zu erzeugen, nämlich einmal über das Konzept der Zwei-Photonen Vier-Niveau Photochemie und zum zweiten über dominierende Matrixeffekte. Beide Methoden wurden in der vorliegenden Arbeit experimentell verifiziert und werden im folgenden an Hand der praktischen Beispiele noch genauer erläutert.

4. Zwei-Photonen Vier-Niveau (2P4N) Materialien zur holographischen Aufzeichnung im nahen Infrarot

4.1 Das Phasengitter eines photochemischen Zwei-Photonen Vier-Niveau Mechanismus

Im letzten Abschnitt des vorhergehenden Kapitels wurde deutlich herausgestellt, daß zur Erzeugung hoher Beugungseffizienzen das Phasengitter mit der Beugungsamplitude P das Amplitudengitter mit der Beugungsamplitude A bei weitem überwiegen muß. Im Idealfall sollte ein reines Phasengitter vorliegen. Bräuchle et al. /20,42-44/ konnten zeigen, daß dies mit Hilfe einer Zwei-Photonen Vier-Niveau (2P4N) Photoreaktion erreichbar ist. In Abschnitt 3.2.1.1. wurde der 2P4N Mechanismus erläutert. Abb.4.1 zeigt das Schema der experimentellen Anordnung zur Aufzeichnung eines holographischen Gitters in einem 2P4N Material. Mit einer uniformen Beleuchtung bei der Wellenlänge λ_1 wird der erste elektronische Übergang von E_1 nach E_1^* angeregt und damit auch die Besetzung des metastabilen Zwischenzustands E_2 (siehe Abb.3.5). Das Gitter wird mit zwei miteinander kohärenten Laserstrahlen bei der Wellenlänge λ_2 eingeschrieben, die nur den Übergang von E_2 nach E_2^* anregen. λ_2 muß deshalb größer sein als λ_1 . Die Lichtquelle für λ_1 kann inkohärent sein.

Ein 2P4N Material zeigt die folgenden charakteristischen Eigenschaften und Vorteile:

- 1) Schaltet man die Lichtquelle bei λ_1 aus, verschwindet die Besetzung von E_2 . Für λ_2 liegt nun ein reines Phasengitter vor, das mit derselben Wellenlänge ausgelesen werden kann, mit der es geschrieben wurde.
- 2) Das Auslesen mit λ_2 führt nicht zur Photoreaktion und somit nicht zu einer Reduktion oder gar Auslöschung des holographischen Gitters. Das 2P4N Material ist selbstentwickelnd und selbst fixierend.
- 3) Die Aufzeichnung des holographischen Gitters läßt sich räumlich ein- und ausschalten, wenn begrenzte Bereiche mit λ_1 belichtet werden. Diesen Prozeß kann man zur Herstellung holographisch optischer Elemente (siehe Kap.2.3, Abb.2.7) in Wellenleitern verwenden /21/.
- 4) Ebenso kann man die Aufzeichnung des holographischen Gitters über die inkohärente Lichtquelle für λ_1 zeitlich ein- und ausschalten (siehe auch Abschnitt 4.2)

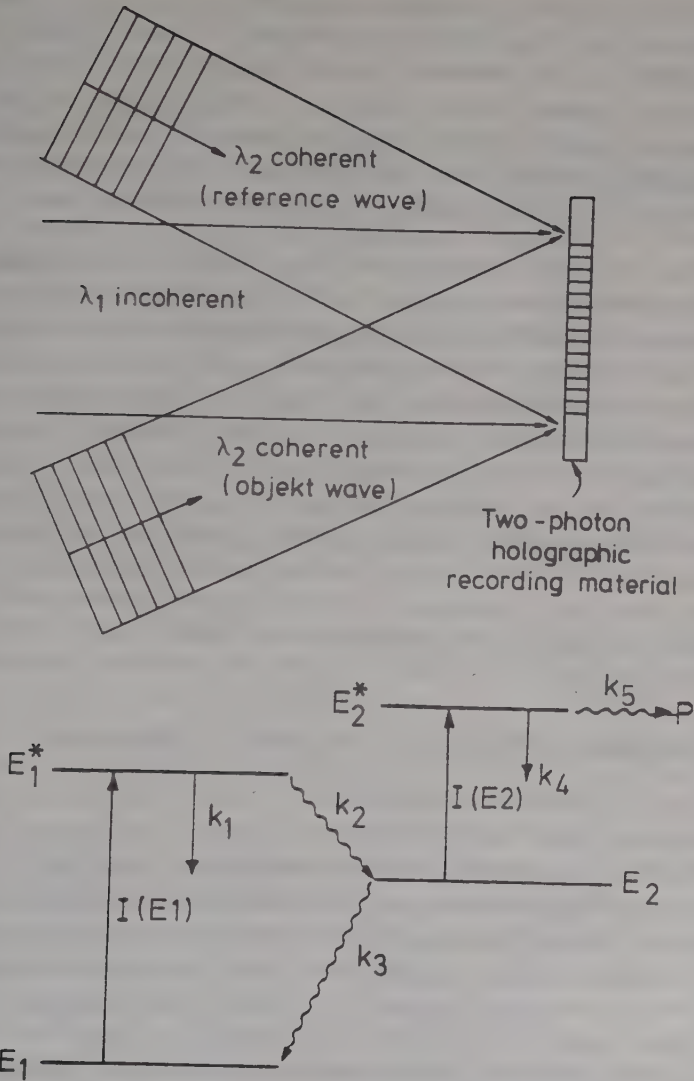


Abb.4.1 Schematische Darstellung der holographischen Aufzeichnung in einem 2P4N – Material und zugehöriges 2P4N Termschema

5) Die 2P4N Photochemie sollte es eher als 1P2N photochemische Prozesse ermöglichen, eine holographische Aufzeichnung im nahen Infrarot (NIR) durchzuführen, da der metastabile Zustand E_2 bereits einen beträchtlichen Energieinhalt aufweist. Deshalb sollte zum Ablauf der photochemischen Reaktion ein zusätzliches Photon geringerer Energie (IR oder NIR) genügen. Im Gegensatz zu vielen 1P2N Verbindungen, die IR-empfindlich sind, sollte bei 2P4N photoreaktiven Substanzen das Edukt thermisch stabil sein.

Bräuchle et al. zeigten weiter /6/, daß Zwei-Photonen Drei-Niveau (2P3N) Materialien, wie sie von D. von der Linde et al. /136/ zur holographischen Aufzeichnung vorgeschlagen wurden, nicht zur Hologrammerzeugung mit cw-Lasern verwendet werden können. Bei einem Termschema mit drei beteiligten Energieniveaus sind Lebensdauer des Zwischenzustands und Extinktionskoeffizient des ersten elektronischen Übergangs miteinander gekoppelt, d.h. eine hohe Lebensdauer schließt einen hohen Extinktionskoeffizienten aus und umgekehrt. Die stationäre Besetzung des Zwischenzustands bleibt in einem derartigen System gering. Bei vier beteiligten Energieniveaus hingegen sind die beiden Parameter voneinander unabhängig. Nach einer Abschätzung ist die Photoempfindlichkeit eines 2P4N Materials aus diesem Grund um einen Faktor 4×10^6 höher als die eines 2P3N Materials /20/.

4.2. Holographische Aufzeichnung in Poly(alkyl- α -cyanoacrylat)

Poly(alkyl- α -cyanoacrylate) (p-Alkyl-CAC) wurden bisher bei der Suche nach neuen organischen holographischen Aufzeichnungsmaterialien häufig als Matrix für photoreaktive Verbindungen verwendet /38,43-45,137/. Die zugehörigen Monomere bilden die Grundkomponente kommerzieller "Sekundenkleber". Sie polymerisieren sehr rasch unter Normalbedingungen sowohl nach einem radikalischen als auch nach einem anionischen Mechanismus /111,138/. Dies nutzt man vorteilhaft zur Herstellung photopolymerer Filme mit außerordentlich guten optischen Eigenschaften aus. Dabei löst man die photoreaktive Verbindung im Monomer und läßt das letztere zwischen zwei Glas- oder Quarzplatten polymerisieren.

In dieser Arbeit wurde reines p-Alkyl-CAC mit Restmonomergehalt untersucht. Es gelang, darin eine Photopolymerisation nach einem 2P4N

Mechanismus zu initiieren und auf diese Weise holographische Gitter im NIR aufzuzeichnen.

4.2.1. Die Experimente

Abb.4.2. zeigt die für die Gitterexperimente verwendete experimentelle Anordnung. Das Gitter wurde mit Hilfe einer 200 W Hg-Lampe (Oriel, Modell 66002) als Quelle des inkohärenten Strahls zur uniformen Beleuchtung bei $\lambda_1 = 254$ nm und mit den Linien eines Kryptonlasers (Coherent Innova 100 K3) meist bei $\lambda_2 = 752$ nm geschrieben. Der Laserstrahl wurde mit einem Strahlteiler in Objekt- und Referenzstrahl geteilt. Beide Strahlen wurden zu einem Radius von $130\text{ }\mu\text{m}$ fokussiert und auf der photopolymeren Probe überlagert. Auf diese Weise erreichte man eine maximale Intensität des NIR Lichts $I_1(\text{IR}) = 1.93 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$. Aus dem Spektrum der Hg-Lampe wurde die 254 nm Linie mittels eines Interferenzfilters isoliert, dann fokussiert und rekollimiert, um schließlich einen Strahlradius von 3 mm zu besitzen. Die maximale Intensität des UV-Strahls betrug $I(\text{UV}) = 2.9 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$.

Das holographische Gitter wurde in einem ersten Experiment mit dem Referenzstrahl detektiert, während der Objektstrahl mit einem Doppelchopper periodisch (90 Hz) unterbrochen wurde. Zur Untersuchung des Gitterbildungsmechanismus wurde die Beugungseffizienz in einem zweiten Experiment als Funktion der Detektionswellenlänge ermittelt. Dazu wurde das holographische Gitter außer mit dem Referenzstrahl noch mit einem zusätzlichen Laserstrahl ausgelesen. Dieser Lesestrahl entstammte entweder einem 25 mW HeNe Laser (NEC GLG 5700/S 5702) mit $\lambda = 633$ nm oder einem Argonlaser (Coherent Innova 90) mit den Linien bei $\lambda = 514, 502, 496, 488, 476, 472, 364$ und 351 nm. Der zusätzliche Lesestrahl hatte einen Radius $w = 30\text{ }\mu\text{m}$. Es wurde darauf geachtet, daß das Auslesen unter exakter Einhaltung der Braggbedingung (Gl.3.13) erfolgte.

Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrophotometer (Perkin Elmer, Modell 330) aufgenommen. Die Glasübergangstemperaturen T_g der polymeren Proben wurden mittels Differentialthermoanalyse bestimmt.

Reines monomeres Ethyl- α -Cyanoacrylat (m-EtCAC) und Methyl- α

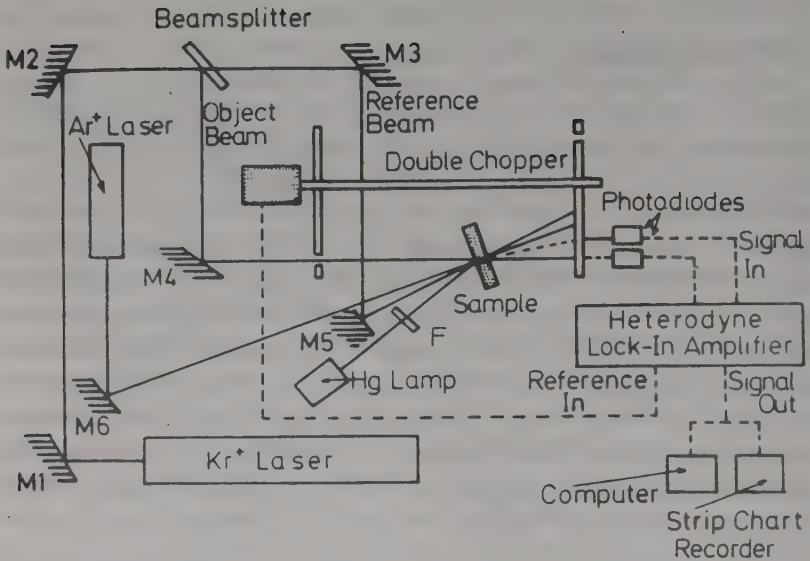


Abb.4.2 Experimentelle Anordnung zur Erzeugung und zum Auslesen eines holographischen Gitters basierend auf einem 2P4N Mechanismus

- Cyanoacrylat (m-MeCAC) wurden von der Fa. Schering erhalten und ohne weitere Reinigung verwendet. Den Monomeren ist eine geringe Menge eines Inhibitors beigeetzt (ppm, Absorption < 230 nm), der eine vorzeitige anionische Polymerisation, ausgelöst durch Luftfeuchtigkeit, verhindert /139/. Die dotierten Monomere wurden zwischen zwei Objekträger aus Quarz gepreßt. Dabei wird die Polymerisation durch Wasser und OH-Gruppen an der Oberfläche der Substrate initiiert. Nach wenigstens 36 h bzw. 28 h Aufbewahrung unter Normalbedingungen konnten transparente dünne Filme aus Poly(ethyl- α -cyanoacrylat) (p-EtCAC) bzw. Poly(methyl- α -cyano-

acrylat) (p-MeCac) erhalten werden. Es wurden Proben unterschiedlicher Dicke zwischen 100 μm und 500 μm erzeugt. Überraschenderweise wuchs die Steigung der Gitterwachstumskurven $\sqrt{a}$ jedoch nicht mit zunehmender Probendicke d (siehe die Gl.(3.46) und (3.47)). Der Grund dürfte vermutlich in der hohen optischen Dichte der frisch hergestellten p-Alkyl-Cac Proben liegen. 100 μm dicke Filme weisen bei $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$ eine optische Dichte $OD = 10$ auf. Das bedeutet, daß das UV-Licht selbst in dünnen Proben nur eine sehr geringe Eindringtiefe besitzt (nach 20 μm ist die einfallende Lichtintensität bereits auf 1 % abgefallen) und die Photoreaktion eigentlich nur in der obersten Schicht der Probe abläuft. Aus diesem Grund wurde zur Berechnung der maximalen Brechungsindexänderung Δn_{max} und zum Vergleich der Photoempfindlichkeit mit der anderer Materialien immer eine Dicke des holographischen Gitters $d = 100 \mu\text{m}$ angenommen.

Bei zwei Untersuchungsreihen wurden Hydrochinon (HC) und Azulen (AL) den reinen monomeren Alkyl-Cac beigelegt. HC (Reinheitsgrad p.a.) wurde von der Fa. Fluka-Chemie geliefert und ohne weitere Reinigung eingesetzt. AL (Reinheitsgrad 99 %) wurde von der Fa. EGA-Chemie bezogen und aus Ethanol umkristallisiert.

4.2.2 Der Mechanismus der Photoreaktion

Um den Mechanismus der Reaktion in p-Alkyl-Cac zu ermitteln, wurden zwei Reihen von Gitterwachstumskurven aufgenommen. Dabei wurde die Intensität des UV-Strahls $I(\text{UV})$ konstant gehalten und die Intensität der NIR-Strahlen $I_1(\text{IR})$ variiert und umgekehrt. Abb.4.3 zeigt Gitterwachstumskurven bei unterschiedlichen Intensitäten $I(\text{UV})$. Liegt ein 2P4N Mechanismus vor, so sollten die beiden logarithmischen Auftragungen von $\sqrt{a}$ gegen $I(\text{UV})$ bzw. $I_1(\text{IR})$ nach Gl.(3.48b) jeweils eine Gerade mit der Steigung eins ergeben, entsprechend einer linearen Abhängigkeit der Reaktionsrate k von $I(\text{UV})$ und $I_1(\text{IR})$ (siehe Gl.(3.23). Dies ist tatsächlich der Fall, wie aus den Abb.4.4 ersichtlich. Die Photoreaktion in p-EtCac und ebenso in p-MeCac verläuft also nach der aufeinanderfolgenden Absorption eines Photons im UV bei $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$ und eines Photons im NIR bei $\lambda_2 = 752 \text{ nm}$.

Das Gitterexperiment wurde außerdem bei gleichbleibendem λ_1 und verschiedenen Wellenlängen $\lambda_2 = 647, 568, 530$ und 514 nm durchgeführt.

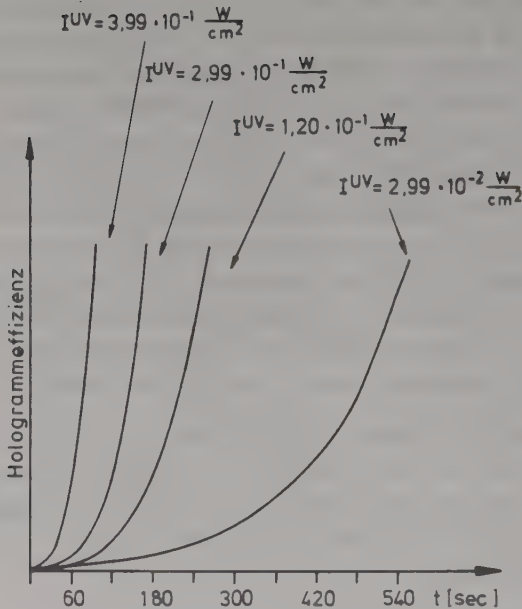


Abb.4.3 Gitterwachstumskurven in p-EtCac bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten I^{UV} und konstanten Anregungsintensitäten I_1^{IR}

Die Empfindlichkeit der Materialien nimmt mit kleiner werdender Wellenlänge ab. Unterhalb von 568 nm konnte überhaupt keine Gitterbildung mehr beobachtet werden, d.h. unterhalb dieser Wellenlänge findet ausgehend vom metastabilen Zustand E_2 keine Absorption mehr statt, die in einer photochemischen Reaktion resultiert. Bei ungefähr 550 nm liegt also die kurzwellige Grenze des Photoaktionsspektrums des Zwischenzustands E_2 . Die langwellige Grenze und somit das gesamte Photoaktionsspektrum konnte nicht ermittelt werden, da keine Laserlinien bei $\lambda_2 > 752$ nm zur Verfügung standen.

Der Versuch, das gesamte Absorptionsspektrum des kurzlebigen Zwischen-

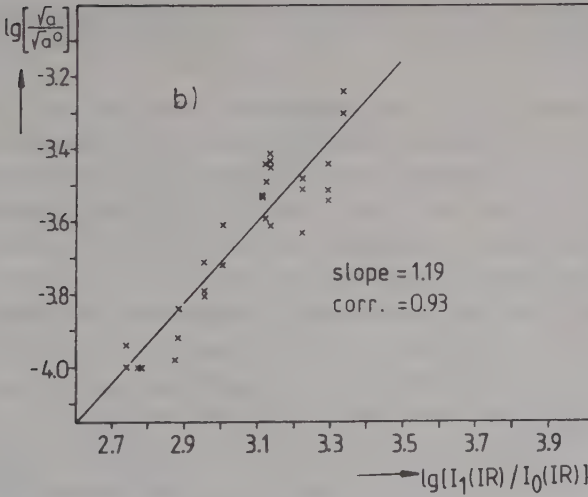
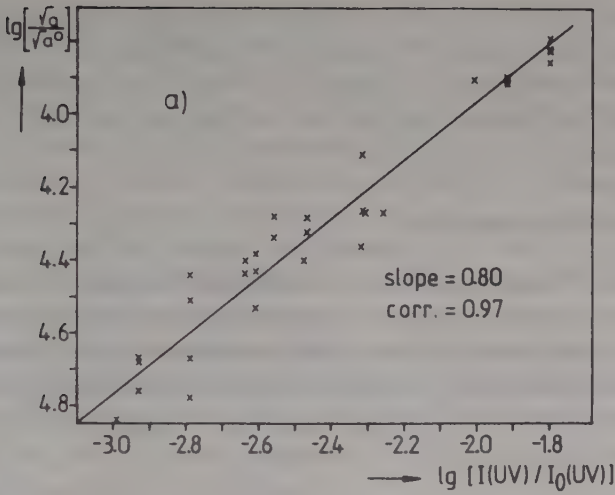


Abb.4.4 Logarithmische Auftragung von $\sqrt{a}$ (in p-EtAc) gegen
a) $I(UV)$ bei konstantem $I_1(IR)$
b) $I_1(IR)$ bei konstantem $I(UV)$
($\lambda_2 = 752 \text{ nm}$, $\sqrt{a_0} = 1 \text{ sec}^{-1}$, $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

zustands E_2 in p-Alkyl-CAC sowie seine Lebensdauer τ_{E_2} (siehe Gl.3.23) nach der elektronischen Anregung mit einem gepulsten Nd:YAG Laser (Quantel YG 481) bei $\lambda_1 = 266$ nm mit Hilfe eines Optical Multichannel Analyzers (PAR, Modell 1460) zu ermitteln, war erfolglos. Vermutlich ist die Absorption von E_2 dazu zu gering.

4.2.3. Das Reaktionsschema

Liegt ein 2P4N photochemischer Mechanismus der Reaktion in p-Alkyl-CAC vor, so sollte es möglich sein, das Wachstum des holographischen Gitters mittels der UV-Lichtquelle mehrmals aus und einzuschalten (zeitlicher "Gate-Prozeß" /20,42-44/). Abb.4.5 zeigt eine resultierende Gitterwachstumskurve in p-EtCAC. Solange die Probe zu Beginn der

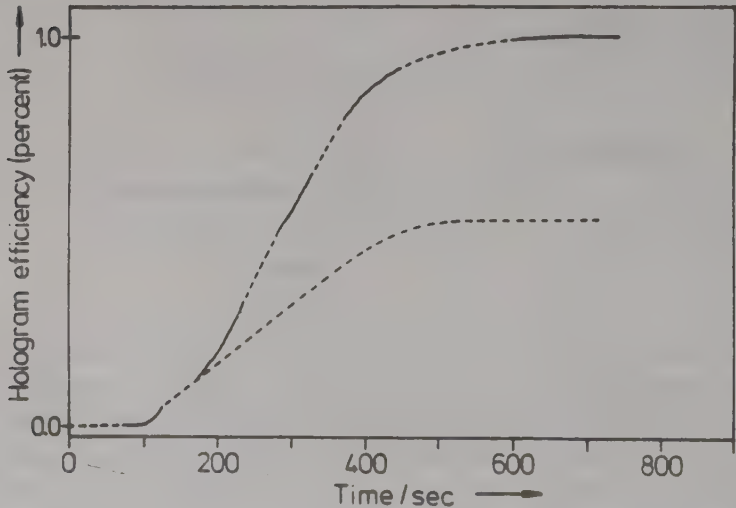


Abb.4.5 Gitterwachstumskurve in p-EtCAC bei mehrmaligem Ein- (—) und Ausschalten (---) der UV-Lichtquelle

Aufzeichnung nur mit den gittererzeugenden NIR-Laserstrahlen beleuchtet wird, findet kein Gitterwachstum statt. Nach dem Zuschalten des UV-Strahls mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ kann man nach einer bestimmten Initiationszeit t_0 das typische quadratische Wachstum der Beugungseffizienz $\eta \propto (t - t_0)^2$ (siehe Gl.(3.47a)) beobachten. Schaltet man den UV-Strahl wieder aus, wächst das Gitter entgegen der theoretischen Überlegung weiter an, – jedoch mit verändertem Zeitverhalten $\eta \propto (t - t_0)$. Es läßt sich leicht zeigen /40,88/, daß ein solches Zeitverhalten von η und P durch einen Diffusionsprozeß, der die Dunkelreaktion kontrolliert, entsteht. Nach einem neuerlichen Einschalten des UV-Lichts wächst die Beugungseffizienz wieder quadratisch mit der Zeit. Erst nach einer bestimmten Belichtungszeit, die von den verwendeten Intensitäten $I(\text{UV})$ und $I_1(\text{IR})$ abhängt, findet man sowohl bei vollständiger Beleuchtung als auch mit ausgeschaltetem UV-Licht nur mehr ein lineares Wachstum von η mit der Zeit. Schließlich bricht das Gitterwachstum vollständig ab.

Qualitativ identische Kurven, wie in Abb.4.5 für $p\text{-EtCac}$ findet man auch für $p\text{-MeCac}$.

Aus dem Experiment mit mehrmaligem Ein- und Ausschalten des UV-Strahls lassen sich drei wichtige Rückschlüsse ziehen:

1) Dunkelreaktionen, wie oben beschrieben, wurden ebenso in anderen photopolymeren Materialien gefunden /37–40,42–44/ und auf eine Polymerisation von Restmonomer in der polymeren Matrix zurückgeführt. Auch in $p\text{-Alkyl-Cac}$ erscheint eine diffusionskontrollierte Polymerisation von Restmonomer wahrscheinlich, insbesondere weil das Ausmaß der Dunkelreaktion sehr stark vom Alter der verwendeten Probe abhängt. Während der vollständigen Beleuchtung der Probe mit UV-Licht und NIR-Licht findet die Polymerisation ebenso statt, ist jedoch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsritt. Dies ist die eigentliche Photoreaktion, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit die Photolyse eines Monommoleküls in zwei Radikale darstellt. Mit zunehmender Beleuchtungszeit (UV und NIR) verarmt die Probe an Monommolekülen. Dann wird die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend, unabhängig davon, ob die UV-Lichtquelle angeschaltet ist oder nicht. Abb.4.6 zeigt das vorgeschlagene Reaktionsschema, das durch die, im folgenden beschrie-

benen Ergebnisse weiter unterstützt wird.

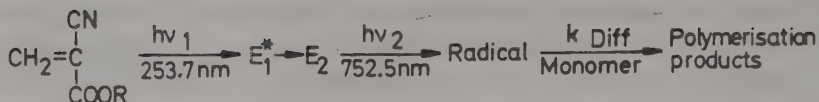


Abb.4.6 Schema der Photopolymerisation von Restmonomer in p-Alkyl-CAC

2) Die, durch die eigentliche Photoreaktion ausgelöste Polymerisation im Dunkeln bildet genau den gewünschten Effekt einer chemischen Verstärkung, wie sie in Abschnitt 3.5 für ein photopolymeres holographisches Aufzeichnungsmaterial gefordert wird. Die resultierende Empfindlichkeitsverbesserung wird durch die gestrichelte Linie in Abb.4.5 demonstriert. Trotz einer nur geringen Belichtungszeit von ungefähr 50 sec wird schließlich etwa die Hälfte der bei andauernder Beleuchtung maximal meßbaren Beugungseffizienz erreicht. In der gewonnenen Zeit könnten weitere holographische Gitter über das erste geschrieben werden, ohne daß der Schreibprozeß durch die noch nicht stark ausgebildeten, bereits aufgezeichneten Gitter merklich gestört wird.

3) Die Initiationszeit t_0 ist proportional zu $1/I(\text{UV})$ (mit $I_1(\text{IR}) = \text{konstant}$) und $1/I_1(\text{IR})$ (mit $I(\text{UV}) = \text{konstant}$). Dies ist aus Abb.4.7 zu ersehen. Ferner wächst t_0 mit zunehmendem Alter der Probe. Beides unterstützt die Annahme, daß t_0 aus einer schnellen Konkurrenzreaktion der photochemisch gebildeten Radikale, möglicherweise mit Sauerstoff, erwächst. Aus einer solchen Reaktion sollten langlebige Peroxidradikale oder Peroxidverbindungen entstehen [111] die jedoch offensichtlich mit dem Gitterexperiment nicht detektierbar sind. Erst nachdem der Sauerstoff in der Probe verbraucht ist, wird die Polymerisation durch die Photoreaktion

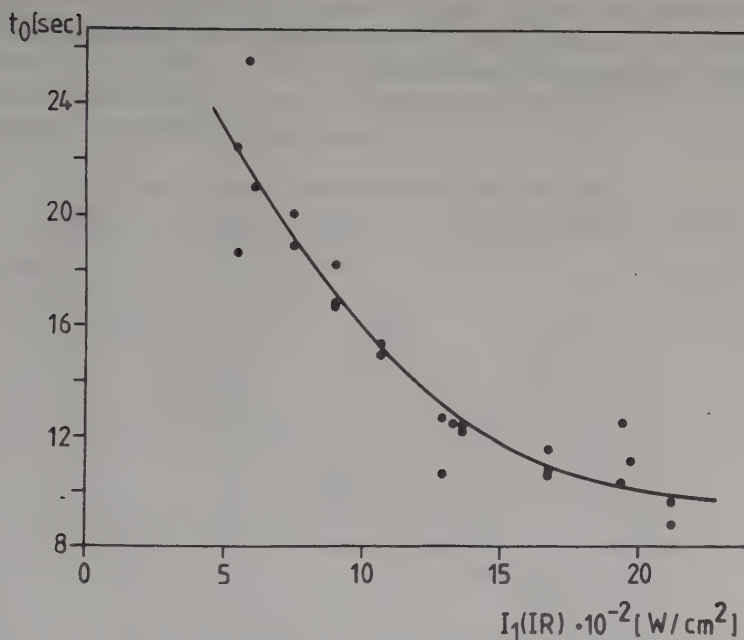


Abb.4.7 Initiationszeit t_0 in p-EtCac als Funktion der Anregungsintensität $I_1(\text{IR})$

ausgelöst und wegen der hohen chemischen Verstärkung ein holographisches Gitter beobachtet.

Mit Hilfe von Gitterexperimenten an Proben unterschiedlichen Alters ließ sich die Annahme bestätigen, daß das Monomer die absorbierende und reagierende Verbindung in p-Alkyl-Cac ist. Abb.4.8 zeigt linearisierte Gitterwachstumskurven für frische und gealterte p-EtCac Proben als Funktion der Belichtung E. Nach Gl.(3.51) entspricht die Steigung der Geraden der Photoempfindlichkeit S des holographischen Aufzeichnungsmaterials. In Tab.4.1 sind die Werte für S sowie für die maximal erreichbaren Beugungseffizienzen η_{max} und die zugehörigen Brechungs-

indexänderungen $\Delta n_{\max}$ zusammengefaßt. Alle genannten Parameter nehmen mit zunehmendem Alter der Probe ab entsprechend dem Restmonomergehalt in der Probe /139/.

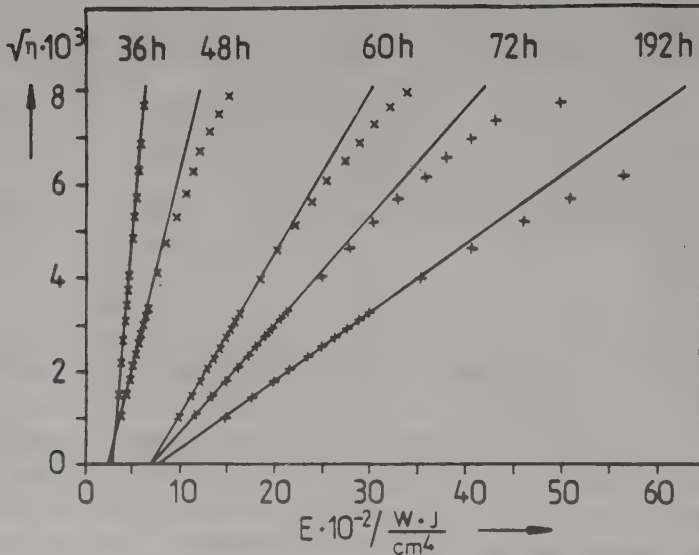


Abb.4.8 Linearisierte Gitterwachstumskurven in p-EtCac Proben unterschiedlichen Alters: $\sqrt{\eta}$ als Funktion der Belichtung E

Alkyl-Cac Moleküle zerfallen nach der aufeinanderfolgenden Absorption eines Photons im UV und im NIR vermutlich in zwei Radikale, die die weitere Polymerisation von Monomermolekülen auslösen. E_1^* in Abb.4.6. entspricht wahrscheinlich dem ersten angeregten Singulettzustand. E_2 konnte bis jetzt nicht identifiziert werden und könnte entweder der Triplettzustand T_1 oder eine kurzlebige chemische Zwischenstufe sein.

Ebenfalls das Reaktionschema in Abb.4.6 unterstützend, findet sich im Absorptionsspektrum von frischen p-Alkyl-CAC Proben eine Absorptionsbande zwischen 240 und 300 nm (an dieser Stelle absorbiert auch das Monomer), die entweder unter Lichteinwirkung oder mit zunehmendem Alter der Probe verschwindet (siehe Abb.4.9).

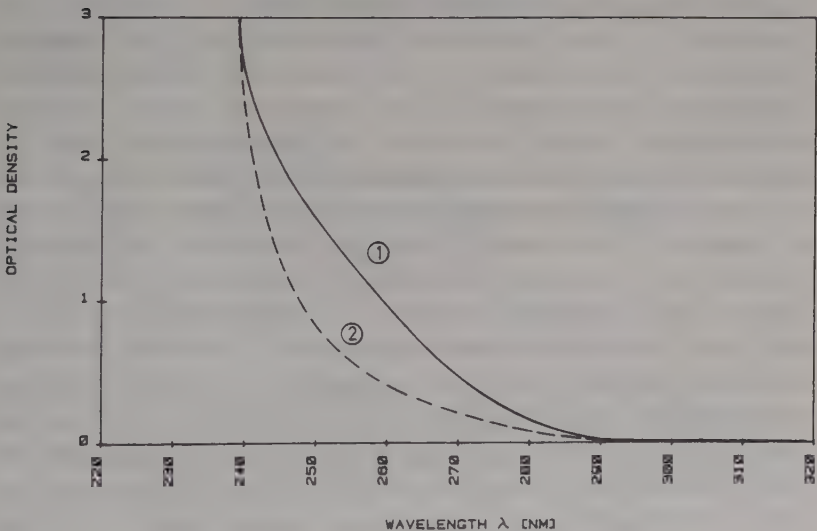


Abb.4.9 Absorptionsspektroskopisch verfolgte Photopolymerisation von Restmonomer in p-EtCAC ((1) vor der Belichtung und (2) nach der Belichtung mit $\lambda_1 = 254$ nm und $\lambda_2 = 752$ nm

Die Dotierung der p-Alkyl-CAC Proben mit HC in Konzentrationen ≥ 0.015 mol/l verhindert die Bildung eines holographischen Gitters vollständig. HC ist als Radikalfänger bekannt und wird kommerziell erhältlichen Monomeren häufig zugefügt, um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern [111,140]. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, daß HC die

photochemisch primär in p-Alkyl-CAC gebildeten Radikale abfängt, bevor die Polymerisation von ihnen induziert wird. Nimmt man in erster Näherung an, daß ein HC Molekül pro Monomermolekül vorhanden sein muß, damit keine Gitterbildung stattfindet, so erhält man die Konzentration des Monomers in der polymeren Matrix $c_E(0) \approx 0.015 \text{ mol/l}$.

In einem zweiten Gitterexperiment sollte untersucht werden, ob E_2 in Abb.4.6 wirklich ein photochemisch aktiver Zustand ist oder ob bei der Wellenlänge λ_2 nur ein thermisches Gitter erzeugt wird, das letztlich die Photoreaktion vom Zustand E_2 aus über eine Aktivierungsbarriere ermöglicht. Zu diesem Zweck wurden p-Alkyl-CAC Proben mit AL in Konzentrationen zwischen 0.05 und 0.7 % (Gewichtsprozent) dotiert. AL zeigt kaum Fluoreszenz und keine photochemische Reaktion, wenn man es in den S_1 Zustand anregt /89/. Ein Interferenzmuster bei $\lambda_2 = 514 \text{ nm}$ (wo AL absorbiert, E_2 von reinem p-Alkyl-CAC jedoch nicht mehr photoaktiv ist) sollte ein thermisches Gitter erzeugen. Beleuchtet man die mit AL dotierten Proben gleichzeitig uniform mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ (Besetzung von E_1^* in p-Alkyl-CAC) und einem Interferenzmuster bei $\lambda_2 = 514 \text{ nm}$, dann sollte man in den dotierten Proben im Gegensatz zu den reinen Proben ein holographisches Gitter beobachten, sofern die Reaktion in p-Alkyl-CAC eine thermisch aktivierte Ein-Photonen Reaktion ist. Es konnte jedoch kein Gitter detektiert werden. Die Photoreaktion in p-Alkyl-CAC ist also eine echte 2P4N Reaktion, die zwei aufeinanderfolgende elektronische Anregungen im UV und NIR erfordert.

4.2.4. Variation der Detektionswellenlänge zur Bestimmung des Gitterbildungsmechanismus

In Kap.3.3 wurde gezeigt, daß der Verlauf der Beugungseffizienz als Funktion der Wellenlänge sehr stark davon abhängt, ob ein zusätzlicher Matrixeffekt die Reaktion in der polymeren Probe begleitet oder nicht. Um diesen Punkt in p-EtCac näher zu untersuchen, wurde die Beugungseffizienz η als Funktion der Detektionswellenlänge λ gemessen. Aus $\eta(\lambda)$ wurde nach Gl.(3.16) und Gl.(3.15b) die Modulationsamplitude des Brechungsindex $n_1(\lambda)$ und daraus die Gesamtänderung $\Delta n = 2n_1$ ermittelt. Aus dem Verhältnis von $\Delta n(\lambda)$ zu $\Delta n(752)$ ergibt sich eine relative

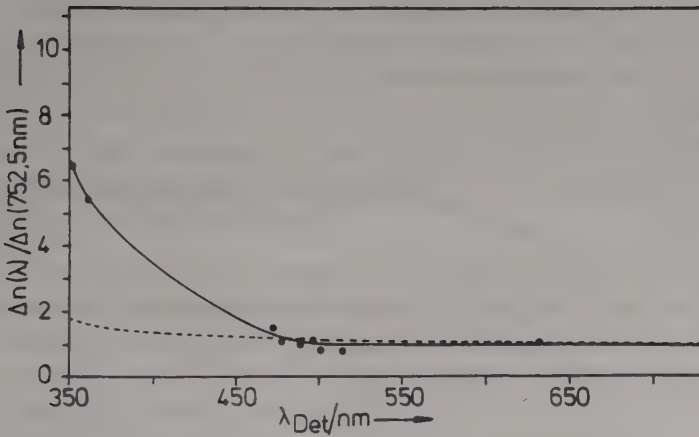


Abb.4.10 Relative Brechungsindexänderung $[\Delta n(\lambda)/\Delta n(752 \text{ nm})]$ als Funktion der Detektionswellenlänge λ : (---) berechnet für $\Delta R_{\text{eff}} = \Delta R_{\text{PC}}$, (...) gemessen und (—) simuliert für $\Delta R_{\text{eff}} = \Delta R_{\text{PC}} + K$

Brechungsindexänderung in p-EtCAc als Funktion der Wellenlänge entsprechend der relativen effektiven Änderung der Molrefraktion $\Delta R_{\text{eff}}(\lambda)/\Delta R_{\text{eff}}(752 \text{ nm})$. Die Meßwerte sind als Punkte in Abb.4.10 eingetragen. Die gestrichelte Funktion in Abb.4.10 erhält man, wenn man in Gl.(3.40) $K=0$, d.h. $\Delta R_{\text{eff}} = \Delta R_{\text{PC}}$ setzt und $\Delta R_{\text{PC}}(\lambda)$ aus den Absorptionsspektren von Photoedukt und Produkt (siehe Abb.4.9) nach Gl.(3.34) ermittelt. Sie entspricht der relativen Wellenlängenabhängigkeit von ΔR_{eff} und Δn , wenn allein die Photoreaktion das holographische Gitter verursacht. Man erkennt eindeutig aus dem Vergleich der gestrichelten Kurve mit den Meßpunkten in Abb.4.10, daß dies nicht der Fall ist.

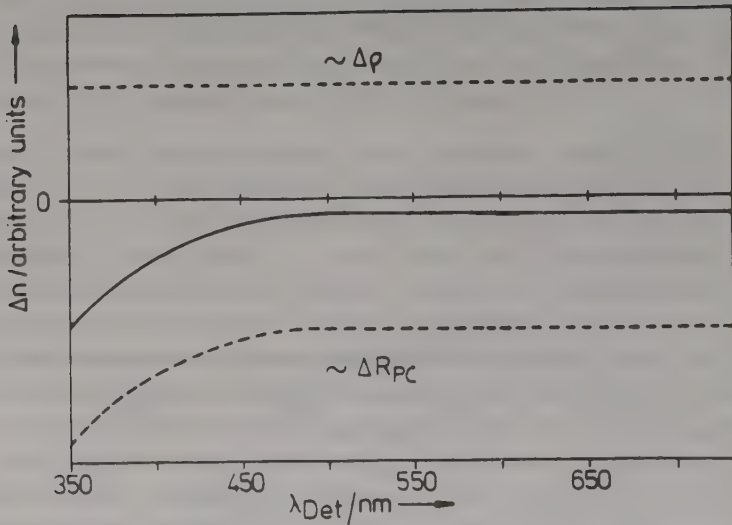


Abb.4.11 Allgemeines Schema der relativen Brechungsindexänderung aus einem photochemischen Beitrag ($\propto \Delta R_{PC}$) und einem photomechanischen Beitrag ($\propto \Delta \rho$)

Die experimentellen Werte können nur erklärt werden, wenn man annimmt wie in Abb.4.11 schematisch dargestellt, daß ein photomechanischer Matrixeffekt auftritt. Dieser Matrixeffekt muß einen von der Detektionswellenlänge unabhängigen Beitrag zur effektiven Änderung der Molrefraktivität ΔR_{eff} liefern, der umgekehrtes Vorzeichen wie ΔR_{PC} besitzt, also positiv ist. Mit $K = 2.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ läßt sich der experimentell bestimmte Verlauf der relativen Brechungsindexänderung in Abb.4.10 in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten simulieren (siehe durchgezogene Kurve in Abb.4.10). Da in dem betrachteten Wellenlängenbereich durch die Photoreaktion keine Änderungen in der Absorption des Materials verursacht werden, sind die

Meßwerte mit einem nur geringen Fehler behaftet (Standardabweichung $\approx 10\%$) behaftet und die experimentell ermittelte Funktion in Abb.4.10 zeigt kaum Schwankungen. Innerhalb von Absorptionsbanden eines Mediums wäre die Linienform der relativen Brechungsindexänderung als Funktion der Wellenlänge weitgehend durch die Transmissionsfunktion $D(\lambda)$ bestimmt (siehe Abschnitt 3.3). Dann ließe sich durch das oben beschriebene Experiment nicht zuverlässig auf den Gitterbildungsmechanismus schließen, da geringfügige räumliche Schwankungen in der Absorption das Meßergebnis stark beeinflussen würden.

Aus K errechnet sich die relative Dichteerhöhung, die bei der Photopolymerisation von Restmonomer in p-EtCac auftritt, zu $\Delta\rho/\rho_{PC}(0) = 0.008$ l/mol. Für die maximal erreichbare Brechungsindexänderung in p-Alkyl-Cac gilt in erster Näherung (ohne Berücksichtigung von holographischen Gittern höherer Ordnung)

$$\Delta n_{\max} = Q (\Delta R_{PC} + K) c_E(0) \quad (4.1)$$

Mit $\Delta n_{\max} = 4.14 \times 10^{-4}$ aus der maximalen Beugungseffizienz $\eta_{\max}$ bei $\lambda_2 = 752$ nm (siehe Tab.4.1) und $\Delta R_{PC} = -4.2$ cm³/mol findet man $c_E(0) = 0.11$ mol/l. Der auf diese Weise erhaltene Wert für $c_E(0)$ stimmt mit dem, wie er aus dem HC-Versuch erhalten wurde, in der Größenordnung überein, ist jedoch um den Faktor sieben größer. Dies bedeutet, daß es genügt, wenn jedes siebte m-EtCac Molekül von HC abgefangen wird, damit die holographische Gitterbildung nicht mehr zu beobachten ist.

Aus den Steigungen der linearisierten Gitterwachstumskurven $\sqrt{a}$ läßt sich entsprechend Gl.(3.49) nach

$$\tau_{E2} \times \epsilon_{E2} \times \Phi = \sqrt{a} / [D c_E(0) \times \\ \times (2303)^2 \epsilon_{E1} I(UV) I_1(IR) (\pi d / \lambda \cos \theta) Q \Delta R_{eff}] \quad (4.2)$$

das Produkt $\tau_{E2} \times \epsilon_{E2} \times \Phi = 7.6 \times 10^{-4}$ berechnen. Mit $\tau_{E2} = 10$ μ sec, einer Relaxationszeit, wie sie für T_1 Zustände in fester Matrix häufig zu finden ist /11,89/ und einem typischen Wert für $\epsilon_{E2} = 500$ l/mol cm kann man eine Quantenausbeute der 2P4N Reaktion in p-EtCac $\Phi = 0.15$ abschätzen. Diese Quantenausbeute ist von derselben Größenordnung wie die der 2P4N Photoreaktion von Biacetyl in Poly(styrol), die von Grygier et

Tabelle 4.1 Empfindlichkeit S, maximal erreichbare Beugungseffizienz $\eta_{\max}$ und maximal erreichbare Änderung des Brechungsindex $\Delta n_{\max}$ für p-EtCaC-Pröben unterschiedlichen Alters

Materialparameter	Alter der Probe (Stunden)				
	36	48	60	72	192
$S \left[\frac{\text{cm}^4}{\text{W} \times \text{J}} \right]$	$(2.70 \pm 0.23) \times 10^{-5}$	$(1.47 \pm 0.36) \times 10^{-5}$	$(6.64 \pm 1.44) \times 10^{-6}$	$(4.26 \pm 0.95) \times 10^{-6}$	$(2.71 \pm 0.69) \times 10^{-6}$
$\eta_{\max} [\%]$	1 ± 0.3	0.5 ± 0.16	0.3 ± 0.10	0.1 ± 0.03	0.05 ± 0.02
$\Delta n_{\max}$	4.14×10^{-4} $1.25 \times 10^{-4} \pm$	2.94×10^{-4} $9.40 \times 10^{-5} \pm$	2.28×10^{-4} $7.18 \times 10^{-5} \pm$	1.31×10^{-4} $4.38 \times 10^{-5} \pm$	9.28×10^{-5} $4.23 \times 10^{-5} \pm$

al. ebenfalls über ein Gitterexperiment bestimmt wurde /137/.

4.2.5. Vergleich mit anderen photopolymeren Materialien zur holographischen Aufzeichnung

Das erste Beispiel für ein 2P4N Material zur holographischen Aufzeichnung war Carbazol, das in fester Matrix nach biphotonischer Anregung von $S_0 \rightarrow S_1$ und $T_1 \rightarrow T_n$ aus höheren Triplettzuständen zu einem Carbazylradikal und einem Wasserstoffradikal reagiert /20,42/. Da die untersuchten Carbazolderivate jedoch keine photochemische Aktivität im NIR aufwiesen und sich außerdem abschätzen ließ, daß auch mit größeren benzologischen Derivaten diese gewünschte spektrale Empfindlichkeit nicht erreicht werden würde, wurden die Untersuchungen an den Carbazolderivaten beendet /20,42/.

Eine andere Verbindungsklasse, die als erste und bisher einzige zur Konzeption eines 2P4N Materials mit NIR Empfindlichkeit geeignet ist, sind die α -Diketone. Sie reagieren ebenfalls von einem höheren Triplettzustand aus /43-45,137/. Das System mit der höchsten Photoempfindlichkeit innerhalb der α -Diketone bildet Biacetyl (10 % Volumenprozent) in einer Matrix aus p-EtCac. 100 μ m dicke Filme dieses Photopolymers zeigen bei einer Beleuchtung bei $300 \leq \lambda_1 \leq 450$ nm und bei $\lambda_2 = 752$ nm eine Photoempfindlichkeit $S = 1.54 \times 10^{-5} \text{ cm}^4/\text{J}$ /45/, die mit der frischer p-EtCac Filme mit Restmonomergehalt vergleichbar ist (siehe Tab.4.1). Das Diketonsystem weist gegenüber p-EtCac den Vorteil auf, daß es eine geringere optische Dichte bei λ_1 (geeignete Linien einer Hg-Lampe) besitzt und deshalb höhere maximale Beugungseffizienzen $\eta_{\text{max}} = 0.7$ erreichen läßt /45/. Es besitzt jedoch andererseits den Nachteil, daß Biacetyl eine Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck ist, die sehr leicht aus dem Polymerfilm verdunsten kann. Ob das holographische Gitter in Biacetyl/p-EtCac nur aus der photochemischen Reaktion des Diketons entsteht oder ob ebenfalls ein photomechanischer Effekt an der Gitterbildung beteiligt ist, ist nicht bekannt, aber auf Grund einiger Hinweise /20/ wahrscheinlich.

Um 2P4N Materialien mit Ein-Photonen Materialien zu vergleichen, muß man ihre Empfindlichkeit S mit der Intensität, mit der der erste Absorptionsschritt angeregt wird, multiplizieren. Dies ergibt eine intensitäts-

abhängige Photoempfindlichkeit $S' = S \times I(\text{UV}) = 7.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{J}$ bei p-EtCac, wenn die Photoreaktion mit $I(\text{UV}) = 2.9 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ einer Hg-Lampe (200 W) angeregt wird. Mit einer anderen UV-Lichtquelle mit höherer Ausgangsleistung und bei einer längeren Detektionswellenlänge (geringere optische Dichte der photopolymeren Proben) sollten sich S' und η_{max} in p-EtCac erhöhen und die in Tab.3.1 angeführten Empfindlichkeiten und maximalen Beugungseffizienzen der bisher bekannten Materialien erreichen lassen mit dem Vorteil einer spektralen Empfindlichkeit im NIR.

Frische p-MeCac Filme zeigen bei gleicher Extinktion im UV, gleicher Konzentration an Restmonomer und trotz eines geringeren photo-mechanischen Parameters $K = 1.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ eine geringere Photoempfindlichkeit $S = 2.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^4/\text{J}$ als p-EtCac Filme. Das bedeutet, daß das Produkt $\tau E_2 \times \epsilon E_2 \times \Phi$ in p-MeCac kleiner ist als in p-EtCac. Der Grund dafür liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der höheren Glasübergangstemperatur von p-MeCac ($T_g = 177^\circ\text{C}$) gegenüber p-EtCac ($T_g = 115^\circ\text{C}$). Eine höhere Glasübergangstemperatur ist in der Regel mit einem steiferen Polymergerüst verbunden /111/. Wie bereits mehrfach beobachtet, kann die Quantenausbeute einer photochemischen Reaktion in einer steifen Matrix deutlich geringer sein als in einer elastischen Matrix /86/ (siehe hierzu auch Kap.6 und Kap.7).

Der kleinere K-Wert bedeutet, daß die photomechanische Dichteerhöhung in p-MeCac kleiner ist als in p-EtCac. Dieses Ergebnis stimmt mit der geringeren Dichteänderung bei der Polymerisation von reinem m-MeCac ($\rho = 1.10 \text{ g/cm}^3$) zu p-MeCac ($\rho = 1.15 \text{ g/cm}^3$) im Vergleich zur Polymerisation von reinem m-EtCac ($\rho = 1.04 \text{ g/cm}^3$) zu p-EtCac ($\rho = 1.14 \text{ g/cm}^3$) überein /139,141/.

Um die Stabilität der in p-Alkyl-Cac erzeugten holographischen Gitter zu prüfen, wurden sie 10 Stunden lang mit unterbrochenem Objektstrahl und ausgeschaltetem UV-Strahl bei 752 nm ausgelesen, ohne daß sich die Beugungseffizienz veränderte. Außerdem wurden die beschriebenen Proben einige Tage bei Raumtemperatur unter Normalbedingungen aufbewahrt. Auch dadurch wurde die Beugungseffizienz nicht beeinträchtigt. p-Alkyl-Cac Filme versprechen also die für ein holographisches Aufzeichnungsmaterial günstige Selbstentwicklung und Selbstfixierung, wie

sie in Abschnitt 4.1 theoretisch für ein 2P4N Material abgeleitet wurde.

Es bleibt jedoch eine ungünstige Eigenschaft der p-Alkyl-CAC Systeme in jedem Fall bestehen, nämlich die Tatsache, daß die photochemische Reaktion und der photomechanische Matrixeffekt einander bei der Gitterbildung entgegenwirken. ΔR_{PC} und K besitzen unterschiedliches Vorzeichen und K ist zu gering, um ΔR_{PC} zu dominieren.

4.3. Die Photoreaktion von Aryloxiranen

Die Belichtung von Aryloxiranen und -thiirannen mit UV-Licht führt zur Öffnung des Oxiranrings. Es entsteht ein farbiges Carbonylylid, das im Sichtbaren absorbiert /142–149/. Griffin et al. beschrieben mehrere Untersuchungen, bei denen gleichzeitig zur UV-Anregung der Oxirane mit sichtbarem Licht in die Absorptionsbande des Ylids eingestrahlt wurde /144–147/. Dabei konnte in vielen Fällen sowohl in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur als auch in fester glasiger Matrix bei 77 K eine Photofragmentation der Ylide zu Carben und Carbonylverbindung nachgewiesen werden. Das vermutliche Reaktionschema der Aryloxirane ist in Abb.4.12 dargestellt. Nach wie vor ist nicht geklärt, ob die Ringöffnung vom S_1 Zustand oder vom T_1 Zustand /144–148/ des Oxirans aus stattfindet und in welchem Maß die Carbenproduktion auf der Fragmentation des angeregten Carbonylylids (k_5 in Abb.4.12) oder einer zweiten vom Oxiran ausgehenden Photoreaktion (Cycloelimination) beruht. Auch der reaktive Zustand des Ylids ist nicht bekannt. Das Ylid kann sowohl thermisch (k_3 in Abb.4.12) als auch photoinduziert (k_4 in Abb.4.12) wieder zum Oxiran zurückreagieren. Nach einer theoretischen Berechnung von HOMO- und LUMO /150/ fand man, ebenso wie aus experimentellen Untersuchungen /151/, daß Carbonylylide durch gegenüberliegende elektronenschiebende und elektronenziehende Reste (push-pull) stabilisiert und ihre langwellige Absorptionsbande ins Rote und eventuell auch ins NIR verschoben wird. Die Photoreaktion der Oxirane über das Carbonylylid zu Carben und Carbonylverbindung entspricht einer 2P4N Reaktion mit einer metastabilen chemischen Zwischenstufe E_2 in Abb.3.5. Deshalb schien es sinnvoll, die Eignung von Aryloxiranen zur Entwicklung eines 2P4N Materials zur holographischen Aufzeichnung zu untersuchen.

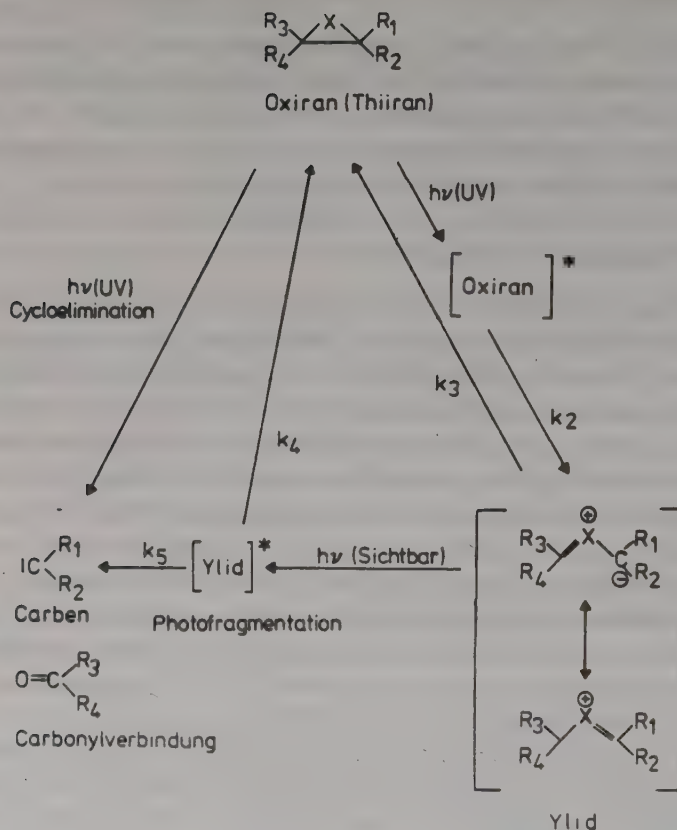
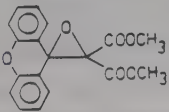


Abb.4.12 Die Photoreaktion(en) von Aryloxiranen

In Tab.4.2 sind die untersuchten Verbindungen und die Referenzen, nach denen sie hergestellt bzw. erhalten wurden, zusammengefaßt. Die kristallinen Substanzen wurden in zwei verschiedenen polymeren Matrizen, nämlich Poly(ethyl- α -cyanoacrylat) (p-EtCac) und Poly(methylmethacrylat) (PMMA), eingelagert. Ersteres geschah, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben,

Tabelle 4.2 Untersuchte Oxiran-(Thiiran) verbindungen
(vergleiche Abb. 4.12)

Verbindung	Bezeichnung	Referenz
$X = S$ $R_1=R_2=R_3=R_4 = $ 	TPS	152
$X = O$ $R_1, R_4 = $  $R_2, R_3 = H$	DPO	153
$X = O$ $R_1, R_2 = CH_3-O- $  $R_3, R_4 = CH_3-COO-$	DCaDAO	152
$X = O$ $R_1, R_2 = $  $R_3, R_4 = CH_3-COO-$	DCaDPO	152
$X = O$ $R_1, R_2 = $  $R_3, R_4 = NC-$	DCNO	154
$X = O$ $R_1, R_4 = $  $R_2, R_3 = H$	DNO	155
	DCaXO	152
$X = O$ $R_1, R_2, R_3, R_4 = $ 	TPO	156

durch Lösen der Oxiranverbindung in monomerem EtCAc und anschließende Polymerisation.

Bei der Herstellung der Oxiran/PMMA Proben wurden die Oxiranverbindung und PMMA zusammen in Aceton (spectoscopic grade) gelöst. PMMA (Hilfsstandard) wurde von der Fa. EGA-Chemie bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die viskose Oxiran/PMMA/Aceton Lösung wurde auf umrandete Glasflächen gegossen. Das Aceton ließ man unter Normalbedingungen verdunsten. Es blieben klare Filme aus PMMA und darin gelöster Oxiranverbindung zurück. Die Proben wiesen Dicken zwischen 100 und 200 μm auf. Diese Methode zur Herstellung photopolymerer Proben aus photochemisch aktiver Verbindung und polymerer Matrix wird auch als "Casting-Methode" bezeichnet. Sie wurde in dieser Arbeit häufig benutzt und wird im folgenden noch mehrfach erwähnt.

Es wurden absorptionsspektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 77 K und Raumtemperatur durchgeführt, um nachzuprüfen, ob die Oxiranverbindungen aus Tab.4.2. in polymer Matrix eine photoinduzierte Ringöffnung zum Ylid und davon ausgehend eine Photofragmentation eingehen. Die dazu verwendete Apparatur ist in Abb.4.13 gezeigt. Die Proben befanden sich drehbar angebracht in einem optischen Kryostat (Oxford CF 204). Der Kryostat war in einem Spektrophotometer (Perkin Elmer Modell 330) installiert. Die UV-Linien der Hg-Lampe wurden zur Anregung der Ringöffnung verwendet und die sichtbaren Linien zur Einstrahlung in die Absorptionsbande des Ylids.

Absorptionsspektren der Ylide konnten nur bei Temperaturen unter 130 K erhalten werden. Erst dann war die Gleichgewichtskonzentration an Ylid genügend groß, um eine merkliche Absorption im sichtbaren Spektralbereich hervorzurufen. Die Lebensdauer der Ylide lag bei 80 K zwischen 2 und 3 h. Wurde mit sichtbarem Licht in die langwellige Absorptionsbande der Ylide eingestrahlt, so verschwand das Ylidspektrum wieder.

Die Abb.4.14a und 4.14b zeigen die absorptionsspektroskopisch verfolgten photochemischen Prozesse bei trans-Dinaphtyloxiran (DNO) in PMMA und bei Tetraphenyloxiran (TPO) in PMMA. Bei DNO findet bereits während des ersten Anregungsschritts im UV neben der Ylidbildung eine Zunahme der

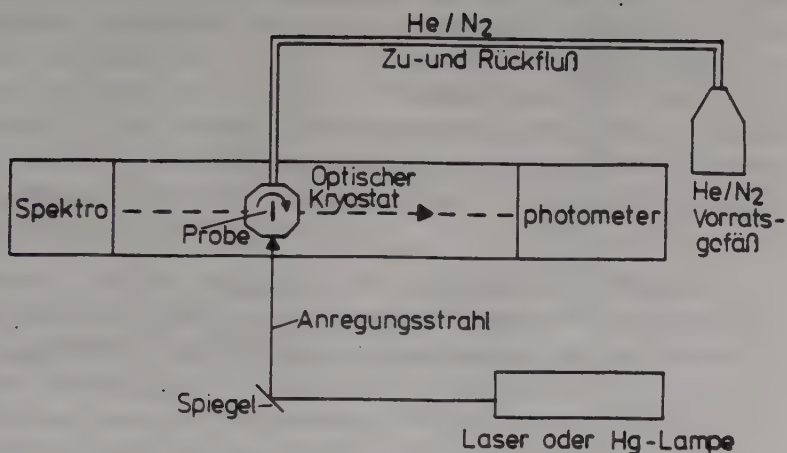
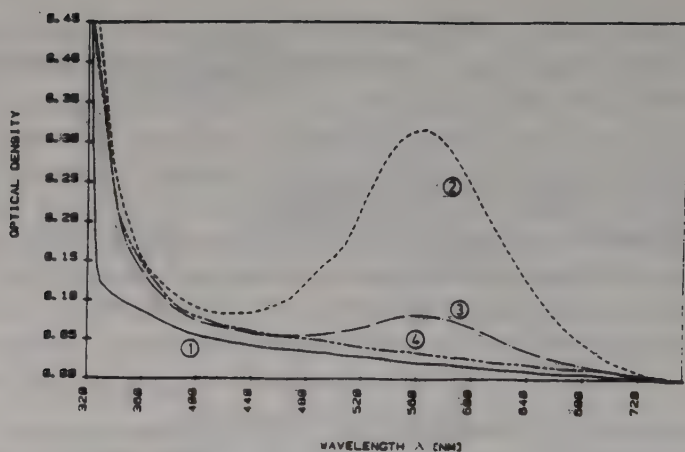


Abb.4.13 Experimentelle Anordnung zur Aufnahme von Absorptionsspektren bei tiefen Temperaturen

Absorption zwischen 330 nm und 440 nm statt, d.h. eine irreversible Reaktion, die sich durch die Anregung des Ylids nicht verstärken oder verändern läßt (vergleiche die Spektren 1,2,3 und 4 in Abb.4.14a zwischen 330 und 400 nm). Die Anregung des Ylids führt außer zur Rückreaktion zum Oxiran (= Verschwinden der langwelligen Absorptionsbande), nicht zu einer detektierbaren photochemischen Reaktion. Der irreversible Photoprozeß ist deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die, mit der Ylidbildung konkurrierende Cycloelimination zurückzuführen. Somit findet die photoinduzierte Fragmentation des Ylids bei DNO in PMMA (und ebenso in p-EtCac) bei 80 K offensichtlich nicht statt.

a)



b)

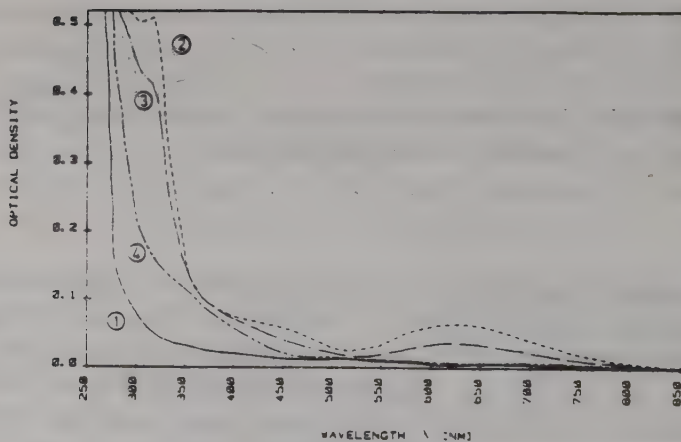


Abb.4.14 Absorptionsspektroskopisch verfolgte Photochemie bei
a) DNO/PMMA und b) TPO/PMMA
Spektrn des Oxirans (1), nach der Belichtung des Oxirans
mit UV - Licht (2 = Carbonylylid) und nach dem Einstrahlen
in die Absorptionsbande des Ylids (3,4) mit sichtbarem Licht

Bei TPO in PMMA findet man nach der photoinduzierten Erzeugung des Ylids und anschließendem Einstrahlen in dessen langwellige Absorptionsbande bei ungefähr 630 nm ebenfalls eine irreversible Veränderung der Absorption im Spektrum, der man eine irreversible Photoreaktion zuordnen kann. Da jedoch das Ylid von TPO neben der langwelligen Absorptionsbande im Sichtbaren eine zweite kurzwellige Bande bei etwa 330 nm aufweist, die die irreversible Absorptionsänderung verdeckt, kann man aus den Spektren in Abb.4.14b nicht erkennen, ob die irreversible Photoreaktion bereits während der Ylid-Erzeugung (Cycloelimination) oder erst vom Ylid ausgehend (Fragmentation) stattfindet.

Tab.4.3 gibt die Ergebnisse der absorptionsspektroskopischen Tieftemperaturmessungen für alle der in Tab.4.2 genannten Aryloxirane an. Daraus erkennt man, daß bei vier Verbindungen, trans-Diphenyloxiran (DPO), Dicarboxymethyl-Diphenyloxiran (DCaDPO), DNO und TPO eine Ylidbildung beobachtet werden konnte. Die gewünschte Photofragmentierung des Ylids konnte man jedoch nur bei TPO nicht eindeutig ausschließen. Bei allen anderen Aryloxiranverbindungen fand ein irreversibler photochemischer Prozeß bereits während des ersten Anregungsschritts im UV statt, unabhängig davon, ob ein Ylid erzeugt werden konnte oder nicht. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die in Abb.4.12 angegebene Cycloeliminierung des Aryloxirans.

Gitterexperimente wurden trotzdem an allen Oxiran/Polymer Systemen aus Tab.4.2 durchgeführt, da man nicht unbedingt davon ausgehen konnte, daß die Prozesse bei Raumtemperatur dieselben sind wie bei 80 K. Die experimentelle Anordnung ist Abb. 4.2 zu entnehmen. Die geeigneten Linien der Hg-Lampe wurden zur Anregung des Oxirans und die Linien des Kryptonlasers zur Anregung des Ylids, d.h. zur Gittererzeugung verwendet. Es konnte bei keiner der untersuchten Verbindungen ein holographisches Gitter beobachtet werden. Das bedeutet, daß die 2P4N Photoreaktion der Aryloxirane, wie sie in der Literatur beschrieben ist, in polymerer Matrix nicht oder nur in zu geringem Maß stattfindet, um ein detektierbares holographisches Gitter zu verursachen. Der Grund dafür liegt vermutlich in im überwiegenden Auftreten einer Konkurrenzreaktion (Cycloelimination), die bereits durch den ersten Anregungsschritt im UV ausgelöst wird.

Tabelle 4.3 Ergebnisse aus der Tieftemperaturabsorptionsspektroskopie zur Photoreaktion der Aryloxirane in polymerer Matrix

Verbindung	Ylid- entstehung	Bestrahlung des Ylids mit sicht- barem Licht	Photoreaktion vom Ausgangszustand aus
DPO	$\lambda = 490\text{nm}$	Ylid verschwindet keine Photoreaktion	+
DNO	$\lambda = 560\text{nm}$	Ylid verschwindet keine Photoreaktion	+
TPO	$\lambda = 615\text{nm}$	Ylid verschwindet (?)	(?)
TPS	--	--	+
DCNO	--	--	+
DCaDPO	$\lambda = 660\text{nm}$	Ylid verschwindet keine Photoreaktion	+
DCaDAO	--	--	+
DCaXO	--	--	+

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß von allen untersuchten Aryloxirane in polymerer Matrix bei 80 K nur DPO, DCaDPO, DNO und TPO eine photoinduzierte Ylidbildung zeigen und daß bei keiner dieser Verbindungen, weder bei 80 K noch bei Raumtemperatur, ein eindeutiger Hinweis auf eine Photofragmentierung des Ylids gefunden wurde.

Aus diesen Ergebnissen wurde somit die Schlußfolgerung gezogen, daß

die Oxiranverbindungen grundsätzlich nicht zur holographischen 2P4N Aufzeichnung geeignet sind. Deshalb wurden die Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse eingestellt.

4.4. Grundsätzliche Überlegungen zu weiteren bekannten 2P4N Photo-reaktionen

Prinzipiell scheint die Überlegung gerechtfertigt, daß eine Photoreaktion leichter durch Absorption eines weiteren Photons aus einem höher angeregten Zustand aus ablaufen sollte, da die Ausgangsverbindung dann bereits einen höheren Energieinhalt aufweist. Trotzdem sind solche Reaktionen selten /157–160/. Der Grund liegt in der Konkurrenz zwischen den strahlenden und strahlungslosen Relaxationswegen und der photochemischen Reaktion. Damit eine photochemische Reaktion beobachtet werden kann, müssen die Relaxationsraten innerhalb des Singulett- oder Triplett-Termschemas ungewöhnlich niedrig (10^{-9} sec) oder die photochemische Rate ungewöhnlich hoch sein ($10^{11} - 10^{14}$ sec).

Aus der Literatur sind einige Beispiele zur Zwei-Photonen Photochemie bekannt /157–171,174/. Dazu gehören häufig Photoionisationen, insbesondere von Aromaten /161,162/. Diese Reaktionen erfordern jedoch eine hohe Anregungsenergie, d.h. auch das zweite Photon muß wenigstens aus dem sichtbaren Spektralbereich des Lichts stammen.

Schiffsche Basen aus Aminophenol und Aldehyden /163/ reagieren ebenso wie Phtalocyanine /164,165/ nach einem Zwei-Photonenmechanismus. In beiden Fällen ist jedoch zur Erzeugung des metastabilen Zwischenzustands E_2 ein Photon geringerer Energie erforderlich als zur Photolyse dieses Zustands. Somit sind diese Verbindungsklassen für die holographische 2P4N Aufzeichnung prinzipiell nicht geeignet. Für ein spektrales Lochspeicher-material sind sie dagegen von Interesse /15/.

In der Literatur wurde davon berichtet, daß die H-Abstraktion von Carbonylverbindungen /166–170/ und Thionen /171/ erst nach biphotonischer Anregung erfolgt. Für erstere gilt ein höherer Triplettzustand als der reaktive Zustand, für letztere der S_2 Zustand. Bei den α -Diketonen Biacetyl, Benzil und Campherquinon wurde eine 2P4N Reaktion auch in

fester polymerer Matrix mit Hilfe eines Gitterexperiments nachgewiesen /43-45,137/ (siehe oben). Die Dicarbonylverbindungen Oxalsäurediethylester, Ethyl-Phenylglyoxylat und Cyclohexandion /172/ wurden im Laufe der vorliegenden Arbeit auf 2P4N Reaktivität hin untersucht, jedoch ohne Erfolg. Auch die den α -Diketonen verwandten Verbindungen, die Diimine Bisacetylbisanil und Benzilbisanil sowie die Dithionverbindung Thiooxalsäuredimethylamid /173/ reagierten nach Anregung mit UV-Licht nicht nach einem Zwei-Photonen, sondern nach einem Ein-Photonen Mechanismus in der polymeren Matrix.

Nicht untersucht wurde die Verbindungsklasse der Lactone. Von Lactonen wird berichtet, daß sie nach biphotonischer Anregung eine H-Abstraktion vom T_2 Zustand aus durchführen /174/. Der T_2 Zustand dieser Verbindungen zeichnet sich nach Ergebnissen von Ullmann et al. /174/ durch einen geringen Energieunterschied zum T_1 Zustand (≈ 15 kcal) und durch eine besonders lange Lebensdauer (10^{-4} sec) bei Raumtemperatur in flüssiger Lösung aus. Damit sind die Lactone zur Bildung eines 2P4N Materials möglicherweise gut geeignet.

In dieser Hinsicht könnte die Photochemie von Anisylketonen ebenfalls von Interesse sein. Bei Anisylketonen ist der T_1 Zustand ein $\pi\pi^*$ Zustand und S_1 und T_2 Zustand sind $n\pi^*$ Zustände. Der Energieunterschied zwischen T_1 und T_2 ist in solchen Systemen gewöhnlich gering und der Intersystem Crossing Prozeß ($S_1 \rightarrow T_1$) sehr effizient. In manchen Fällen glaubt man bei Anisylketonen in flüssiger und in fester Lösung bei niedrigen Temperaturen bereits Anzeichen eines Zwei-Photonen Prozesses gefunden zu haben /157/.

Die oben angeführten Überlegungen erheben keinen Anspruch darauf, einen vollständigen Überblick über die aus der Literatur bekannten 2P4N Photoreaktionen zu geben. Sie sollten lediglich zeigen, daß es durchaus noch weitere Verbindungsklassen gibt, die auf der Suche nach neuen effizienten IR-empfindlichen organischen Material zur holographischen 2P4N Aufzeichnung einer detaillierten Untersuchung unterworfen werden könnten.

5. Phasenmodulierte Holographie (PMH): Eine neue Technik zur Untersuchung von Photochemie und Gitterbildungsmechanismus

5.1 Bisher durchgeführte Gitterexperimente mit phasensensitiver Detektion

Zu den ersten, die die phasensensitive Detektion für die holographische Technik vorschlugen, gehörten D. W. Pohl und Mitarbeiter /175–179/. Ihre Experimente waren transiente Gitterexperimente zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Wärmediffusion in Kristallen /175,176/ in Gläsern /177/ und von kohärenten Konzentrationsfluktuationen in binären flüssigen Mischungen /178/. Eine zweite Gruppe, die die Technik übernahm, waren Ch. S. Johnson, Jr., et al. /180–182/, deren Interesse vornehmlich den Diffusionseigenschaften von Molekülen in Lösung gilt. Die Absicht ist bei beiden Gruppen dieselbe, nämlich ein sehr kleines Beugungssignal bei gleichzeitig starkem Streulicht von diesem Hintergrund zu isolieren. Mit der Amplitude des gebeugten Anteils des Referenzstrahls $E_d \ll E_s$, der Amplitude des gestreuten Lichts, gilt für den resultierenden Photostrom im Photodetektor

$$i \propto |E_d + E_s|^2 \approx E_s^2 + 2E_d E_s \cos \Delta\varphi + E_d^2 \quad (5.1)$$

Die Detektion ist also gemäß Gl.(5.1) in jedem Fall phasensensitiv, denn das aufgezeichnete Signal entsteht überwiegend aus der Überlagerung von gebeugtem und gestreutem Licht und ist von dem Phasenunterschied $\Delta\varphi$ zwischen beiden und somit von der Phase des holographischen Gitters abhängig (Term zwei in Gl.(5.1)). Ferner ist das Signal zur Amplitude des gebeugten Strahls proportional und nicht zu deren Quadrat, d. h. es ist bei kleinen Beugungseffizienzen $\eta \ll 1$ um den Faktor $1/\sqrt{\eta}$ größer als das phaseninsensitive Signal.

D. W. Pohl et al. /175–179/ begannen damit den obengenannten Effekt auszunutzen. Sie arbeiteten mit definiertem Streulicht als Referenz und verwendeten eine Apparatur, wie in Abb.5.1a schematisch dargestellt. a und b bezeichnen die beiden gittererzeugenden Strahlen, p und r die Detektionsstrahlen. Das transiente Signal entsteht aus der Überlagerung zwischen einem Referenzstrahl r und dem gebeugten Strahl s. Die Einstellung der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ zur Signalmaximierung erfolgt mit Hilfe eines piezoelektronischen Kristalls P am Spiegel M1. Auf diese Weise

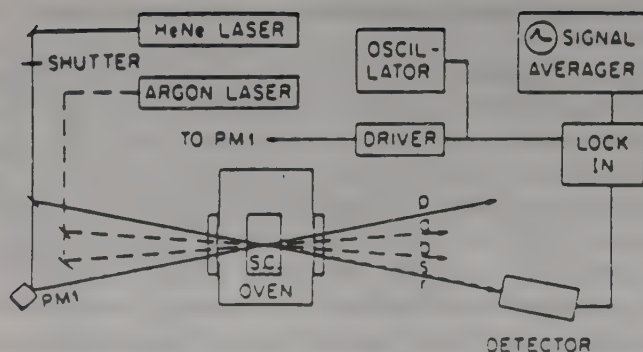
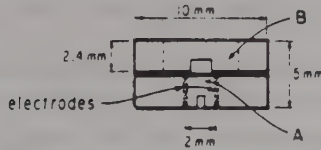
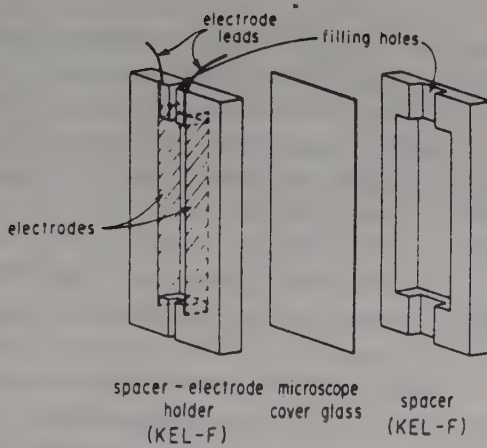


Abb.5.1a Phasensensitives transientes Gitterexperiment angelehnt an Referenz /178/

bestimmten D. W. Pohl et al. thermo-optische Koeffizienten und Wärmeleitfähigkeiten als Funktion der Temperatur /175 – 177/.

Ch. S. Johnson, Jr., et al. erzeugten Gitter aus elektronisch angeregten Molekülen und benutzten eine ähnliche Apparatur, aber eine kompliziertere Signalverarbeitung, um das Beugungsintegral möglichst vollständig von Hintergrundbeiträgen zu befreien /180/ oder zu vereinfachen /181/. Dazu wurde ebenfalls mit einem piezoelektronischen Kristall die Phasendifferenz $\Delta\phi$ optimiert und dann zwischen 0 (maximales positives Signal) und π (maximales negatives Signal) bei aufeinanderfolgenden Anregungspulsen variiert. Die entsprechenden Signale wurden entweder subtrahiert, um nur noch den oder die Kreuzungsterm(e) in Gl.(5.1) zu erhalten oder addiert, um diese(n) Kreuzungsterm(e) zu eliminieren.

Eine andere Gruppe von Wissenschaftlern koppelten ein phaseneempfindliches Gitterexperiment mit Elektrophorese /182/. Als Referenz wurde jedoch



Top view of assembled cell

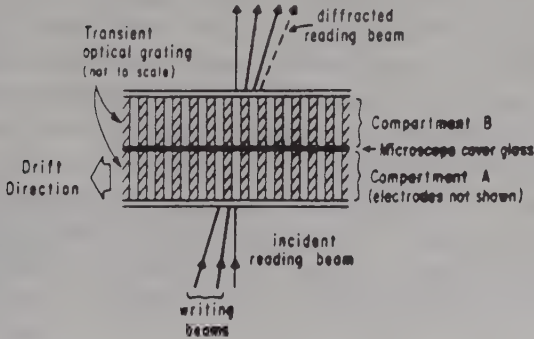


Abb.5.1b Probenküvette für ein phasensensitives Gitterexperiment kombiniert mit Elektrophorese /182/

kein zusätzlicher Strahl wie in Abb.5.1a verwendet, sondern ein feststehendes holographisches Gitter gegenüber einem durchlaufenden. Abb.5.1b zeigt die Probenküvette, die aus zwei von einander getrennten Teilen besteht (Compartment A und B in Abb.5.1b). Im Probenraum B wird ein feststehendes holographisches Gitter erzeugt. Im Probenraum A sind Elektroden seitlich angebracht, so daß das darin erzeugte holographische Gitter kontinuierlich in die Richtung driftet, die durch die Elektroden vorgegeben wird. Auf diese Weise erfährt der an dem laufenden Gitter gebeugte Anteil des Lesestrahls eine kontinuierliche Phasenverschiebung gegenüber dem am feststehenden Gitter gebeugten Anteil. Aus der Überlagerung der beiden Strahlen entstehen zeitliche Oszillationen im Signal. Ihre Frequenz ist ein Maß für die elektrophoretische Beweglichkeit der wandernden Spezies. Aus der Zerfallszeit der Amplitude des Signals erhält man den Diffusionskoeffizienten der Spezies.

Auch Ch. S. Johnson, Jr., et al. kombinierten inzwischen die phasensensitive transiente Gittertechnik mit Elektrophorese /183/, um die elektrophoretische Beweglichkeit von Eiweißmolekülen zu bestimmen.

Den hier genannten Experimenten sind drei wesentliche Punkte gemeinsam. Es handelt sich um gepulste Experimente, d. h. die zu detektierenden holographischen Gitter werden mit gepulsten Laserstrahlen erzeugt und sind transiente Gitter. Dabei dienen zwei verschiedene Wellenlängen zur Erzeugung und Detektion des Gitters. Im Gegensatz zu der, im folgenden beschriebenen, phasensensitiven cw-Gittertechnik /46/, wird die Phasenabstimmung nur zur Optimierung des Signals und nicht zur getrennten Detektion von Phasen- und Amplitudengitter benutzt. Das Beugungssignal wird über eine Optimierung der relativen Phase von Anregungs- und Auslesestrahlen maximiert.

5.2. Phasenmodulation und phasensensitive Detektion in der cw-holographischen Technik

5.2.1. Rigorose Theorie

Das im Arbeitskreis neu entwickelte phasenmodulierte cw-Experiment /46/ ist in Abb.5.2 schematisch dargestellt. Einer der beiden gittererzeugenden

Laserstrahlen wird mittels eines elektro-optischen Modulators (EOM) in seiner Phase moduliert. Die Modulation erfolgt über eine sinusförmige Wechselspannung, die am Modulatorkristall anliegt. Als Spannungsquelle (MS in Abb.5.2) kann zum Beispiel ein Funktionsgenerator verwendet werden. Die Amplitude des elektrischen Feldes E_m' des modulierten Strahls (m-Strahl) variiert nach dem Durchgang durch die holographischen Probe zeitlich gemäß

$$E_m' = D E_m \exp[i\varphi(t)] \quad (5.2)$$

E_m ist die unmodulierte Amplitude des m-Strahls vor dem EOM und

$$\varphi(t) = M \sin \omega_m t \quad (5.3)$$

ist die sinusförmige Phasenverschiebung, die mit Hilfe des EOM erzeugt wird. M in Gl.(5.3) ist der Modulationsindex und ω_m ist die Modulationsfrequenz (Kreisfrequenz).

Jeder der beiden gittererzeugenden Laserstrahlen in Abb.5.2 wird am holographischen Gitter in Richtung des anderen Strahls gebeugt [78]. Für den Referenzstrahl (r-Strahl) ergibt sich die Amplitude des gebeugten Anteils E_d in Richtung des modulierten Strahls nach Gl.(3.15a). E_d setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: dem durch Beugung am Phasengitter erzeugten Anteil proportional zu P und dem durch Beugung am Amplitudengitter erzeugten Anteil proportional zu A (Gl.3.15b und c). Beide Beiträge weisen einen Phasenunterschied von $\pi/2$ auf, mathematisch ausgedrückt durch i in Gl.(3.15b und c). Dieser Phasenunterschied entspricht der Phasendifferenz zwischen dispersiver und absorptiver Antwort eines Mediums bei Wechselwirkung mit Licht [72]. Er wird – wie aus dem folgenden ersichtlich – mittels der Phasenmodulationstechnik in einen Frequenzunterschied umgewandelt, der eine getrennte Detektion der beiden Beiträge zu E_d erlaubt.

Hinter der holographischen Probe laufen transmittierter m-Strahl (Gl.(5.2)) und gebeugter Anteil des r-Strahls (Gl.(3.15a)) kolinear und überlagern sich schließlich auf einem Photodetektor (siehe Abb.5.2). Ein phasensensitives Signal wird erzeugt, proportional zu

$$S(t) = |E_m' + H E_r|^2 = |E_m' + E_d|^2 \quad (5.4)$$

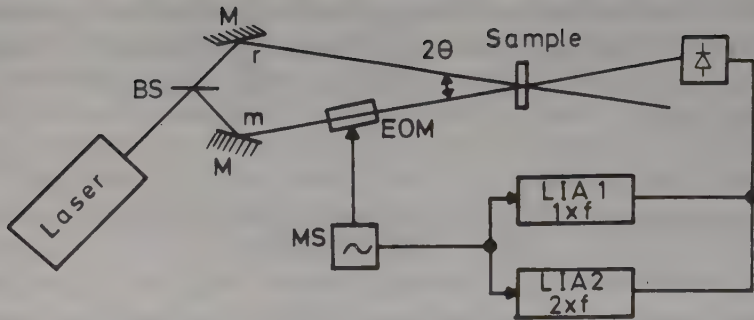


Abb.5.2 Schema der PMH – Methode (MS: Quelle der Modulations –
spannung, M: Spiegel, BS: Strahlteiler, EOM: elektro – optischer
Modulator und LIA: Lock – In – Verstärker)

Mit Gl.(5.2), (5.3) und den Gl.(3.15) erhält man $S(t)$ als Summe dreier Beiträge

$$S(t) = S_0 + S_1(t) + S_2(t) \quad (5.5)$$

mit

$$S_0 = D^2 E_m^2 + D^2 (P^2 + A^2) E_r^2 \quad (5.6a)$$

$$S_1(t) = - 2 D^2 E_m E_r P \sin(M \sin \omega_m t) \quad (5.6b)$$

$$S_2(t) = - 2 D^2 E_m E_r A \cos(M \sin \omega_m t) \quad (5.6c)$$

Zieht man nun etwas genauer sowohl die zeitliche Variation als auch den räumlichen (gaußförmigen) Verlauf von E_m und E_d in Betracht, dann entsteht am Ort der Überlagerung von transmittiertem m -Strahl und gebeugtem Anteil des r -Strahls eine zeitabhängige gaußförmige Intensitätsverteilung (siehe auch (Gl.3.8) entsprechend

$$\begin{aligned}
 I^m(r,t) = & D^2 (2F_m/\pi w^2) \exp(-2r^2/w^2) + \\
 & D^2 [P(t)^2 + A(t)^2] [\exp(-2r^2/w^2)]^2 (2F_r/\pi w^2) \exp(-2r^2/w^2) - \\
 & 2 D^2 (2\sqrt{F_m F_r}/\pi w^2) \exp(-2r^2/w^2) P(t) \exp(-2r^2/w^2) \sin(M \sin \omega_m t) - \\
 & 2 D^2 (2\sqrt{F_m F_r}/\pi w^2) \exp(-2r^2/w^2) A(t) \exp(-2r^2/w^2) \cos(M \sin \omega_m t) \quad (5.7)
 \end{aligned}$$

Vorausgesetzt, die aktive Fläche des Photodetektors ist größer als der Querschnitt der beiden sich überlagernden Strahlen, ergibt sich der Photostrom im Photodetektor durch Integration

$$I^m(t) = \sigma \int_0^\infty I^m(r,t) 2\pi r dr \quad (5.8)$$

Der Index m steht in den Gl.(5.7) und (5.8) für die Detektion des PMH-Signals in Richtung des m -Strahls. σ ist in Gl.(5.8) die Empfindlichkeit des Photodetektors in A/W und $F_{m,r}$ sind die Leistungen von m - und r - Strahl in W.

Verwendet man die Zusammenhänge aus der Besselfunktionsarithmetik /184/

$$\sin(M \sin \omega_m t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n-1}(M) \sin[(2n-1)\omega_m t] \quad (5.9a)$$

und

$$\cos(M \sin \omega_m t) = J_0(M) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(M) \cos(2n\omega_m t) \quad (5.9b)$$

mit den Besselfunktionen n 'ter Ordnung $J_n(M)$ und führt man die Integration in Gl.(5.8) durch, so findet man, daß sich der gesamte Photostrom aus einer Reihe von Beiträgen zusammensetzt. Man erhält einen dc-Beitrag

$$I_0^m(t) = \sigma D^2 \{ F_m + (F_r/3) [P(t)^2 + A(t)^2] - J_0(M) \sqrt{F_m F_r} A(t) \} \quad (5.10a)$$

der nur eine geringe Zeitabhängigkeit entsprechend dem zeitlichen Wachstum des holographischen Gitters zeigt.

Der zweite Beitrag zum Photostrom variiert schnell mit der Zeit mit der Grundfrequenz der Modulation ω_m

$$I_1^m(t) = - 2 \sigma D^2 J_1(M) \sqrt{F_m F_r} P(t) \sin \omega_m t \quad (5.10b)$$

während seine Amplitude proportional zur Beugungsamplitude des Phasengitters $P(t)$ langsam zunimmt.

Der dritte Beitrag zum Photostrom variiert ebenfalls schnell mit der Zeit mit der zweiten Harmonischen der Modulationsfrequenz $2\omega_m$

$$i_2^m(t) = - 2 \sigma D^2 J_2(M) \sqrt{F_m F_r} A(t) \cos 2\omega_m t \quad (5.10c)$$

$i_2^m(t)$ besitzt eine langsam wachsende Amplitude proportional zur Beugungsamplitude des Amplitudengitters A.

Es existieren eine Reihe weiterer Beiträge zum Photostrom entsprechend den Gl.(5.9) bei den höheren Harmonischen der Modulationsfrequenz ω_m . Sie sollen hier nur am Rande erwähnt werden, da sie keine neue Information bieten und durch geeignete Filtertechniken, wie zum Beispiel die in den Experimenten verwendete Lock-In-Technik (siehe Abschnitt 5.6), ohne Schwierigkeiten unterdrückt werden können.

5.2.2. Näherung für geringe Modulation

Für kleine Modulationsindizes $M \ll 1$ gilt für die Besselfunktionen $J_n(M)$ in guter Näherung /184/

$$J_n(M) = (M/2)^n / n! \quad (5.11)$$

Aus den Gl.(5.10) erhält man somit die drei relevanten Beiträge zum Photostrom

$$i_0^m(t) = \sigma D^2 \{ F_m + [P(t)^2 + A(t)^2] F_r/3 - A(t) \sqrt{F_r F_m} \} \quad (5.12a)$$

$$i_1^m(t) = - \sigma D^2 M \sqrt{F_m F_r} P(t) \sin \omega_m t \quad (5.12b)$$

$$i_2^m(t) = - \sigma D^2 (M^2/4) \sqrt{F_m F_r} A(t) \cos 2\omega_m t \quad (5.12c)$$

Der relative Fehler bei Anwendung von Gl.(5.11) ist nach Gl.(5.9) proportional zu $M^2/4$. Eine Fehlerabschätzung ergibt einen Fehler $\leq 5\%$ bei Modulationsindizes bis zu 0.45. Verwendet man höhere Modulationsindizes oder wünscht man eine größere Genauigkeit, so müssen die korrekten Gl.(5.9) und (5.10) angewendet werden.

Betrachtet man die einzelnen Beiträge zum Gesamtsignal der PMH-Technik

genauer, so findet man die folgenden charakteristischen Eigenschaften:

1) Der dc-Beitrag Gl.(5.12a) besteht aus einem konstanten Term proportional zu $D^2 F_m$, der die Leistung des transmittierten m-Strahls repräsentiert. Der zweite Term in $i_0^m(t)$ entspricht der Leistung des gebeugten Strahls, die man mittels der phaseninsensitiven PIH-Technik mißt (siehe Kap.3). Nur der dritte Term in Gl.(5.12a) ist ein phasenempfindlicher Term, proportional zur Beugungsamplitude des Amplitudengitters $A(t)$. Im allgemeinen ist jedoch dieser dritte Term sehr viel kleiner als die beiden ersten Terme und kann deshalb nicht aus dem Gesamtsignal $i_0^m(t)$ abgeleitet werden. Der dc-Beitrag zum PMH-Signal enthält also keine neue Information verglichen mit der PIH-Technik.

2) $i_1^m(t)$ dagegen ist ein phasenempfindliches Signal (Gl.(5.12b) bei der Fundamentalen der Modulationsfrequenz ω_m . Die Amplitude des Signals $i_1^m(t)$ ist proportional zur Beugungseffizienz des reinen Phasengitters $P(t)$. Das bedeutet, daß Absolutwert und Vorzeichen von $P(t)$ direkt aus $i_1^m(t)$ bestimmt werden können, vorausgesetzt, Wert und Vorzeichen des Modulationsindex M sind bekannt.

3) Auf die gleiche Weise kann man Wert und Vorzeichen von $A(t)$, der Beugungsamplitude des reinen Amplitudengitters, aus $i_2^m(t)$ erhalten.

Verwendet man zur Detektion des PMH-Signals zwei Lock-In-Verstärker, von denen der eine bei der Fundamentalen ($1 \times f$ in Abb.5.2) und der andere bei der zweiten Harmonischen von ω_m ($2 \times f$ in Abb.5.2) betrieben wird, dann kann man das Wachstum von $P(t)$ und $A(t)$ nebeneinander, jedoch getrennt voneinander beobachten. Der dc-Beitrag $i_0^m(t)$ wird dabei aus dem Signal herausgefiltert. Die beiden Signale bei ω_m und $2\omega_m$ sollten nach den Gl.(3.35) bzw. (3.42) bzw. (3.45) und (3.39) linear mit der Zeit anwachsen. Wie bereits in Abschnitt 5.1.1. erwähnt, ist diese Möglichkeit zur Trennung der beiden Beugungsamplituden $P(t)$ und $A(t)$ über die Signalfrequenzen ω_m und $2\omega_m$ die direkte Konsequenz der $\pi/2$ -Phasendifferenz zwischen dispersivem (=elastischem) und absorptivem (=inelastischem) Beitrag zur gesamten Beugungsamplitude des holographischen Gitters.

Unterbricht man den m-Strahl vor der Probe, so gelangt man zur konventionellen phaseninsensitiven Detektionstechnik (PIH). Das PMH-Signal reduziert sich dann zu

$$m_{10}(t) = \sigma D^2 [(P(t)^2 + A(t)^2) F_r/3] \quad (5.12d)$$

Es wird nun allein durch die Leistung des gebeugten Anteils des Referenzstrahls verursacht. Das PMH-Signal stimmt unter diesen Bedingungen vollständig mit dem PIH-Signal aus Gl.(3.14) überein und sollte dementsprechend quadratisch mit der Zeit anwachsen (siehe die Gl.(3.16) und (3.46)).

Mit der Trennung der beiden Beugungsamplituden $P(t)$ und $A(t)$ voneinander eröffnen sich der holographischen Gittertechnik ganz neue Möglichkeiten. Wie in Kap.3.3 erläutert, ist es mittels der PIH-Technik nicht möglich, das Vorzeichen der effektiven molaren Refraktionsänderung ΔR_{eff} zu bestimmen. Über relativ langwierige Messungen des Gitterwachstums als Funktion der Detektionswellenlänge kann zwar unter Umständen abgeleitet werden, in welchem Ausmaß und in welcher Richtung ein Matrixeffekt bei der Bildung des holographischen Gitters beteiligt ist. Dies wurde in Kap.4.2. demonstriert. Die Methode hat, außer daß sie langwierig ist, zwei weitere Nachteile: Sie ist nur dann verläßlich, wenn relativ große Effekte in der Matrix auftreten und nur bei Detektionswellenlängen außerhalb von Absorptionsbanden des Materials. Im Gegensatz dazu mißt man mit der PMH-Technik bei jeder Detektionswellenlänge direkt $P(t)$ und $A(t)$ und kann daraus auf einfache Weise Wert und Vorzeichen von ΔR_{eff} berechnen nach

$$\Delta R_{\text{eff}} = (P/A) 0.58 \Delta \epsilon \lambda / \pi Q \quad (5.13a)$$

Nach den Gl.(3.40), (3.41) und (3.45a und b) lassen sich aus ΔR_{eff} dann Wert und Richtung des Matrixeffekts ermitteln. Entsprechend Gl.(5.13a) ist es dazu nicht einmal notwendig, die Quantenausbeute der auslösenden Photoreaktion zu kennen, die diesen Effekt auslöst.

Gleichzeitig ist es jedoch möglich, die photochemische Quantenausbeute Φ über die Messung von A zu bestimmen, und dies im Gegensatz zum PIH-Experiment (siehe Kap.3.4.2) unabhängig davon, ob ein Matrixeffekt auftritt oder nicht. Man erhält Φ aus A für eine Ein-Photonen Reaktion nach

$$\Phi = 4A \cos \theta / (2.3)^2 d 1000 c_E(0) \epsilon_E \Delta \epsilon I_1 t \quad (5.13b)$$

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß man mit der PMH-Methode nebeneinander die photochemische Quantenausbeute über A , die effektive

Änderung der molaren Refraktion ΔR_{eff} und mit ihr einen eventuell auftretenden Matrixeffekt über das Verhältnis P/A bestimmen kann. Dies ist ein deutlicher Fortschritt gegenüber der PIH-Methode, mit der man nur entweder die Quantenausbeute bei bekanntem $\Delta R_{\text{eff}} = \Delta R_{\text{PC}}$ (kein Matrixeffekt) oder den Absolutbetrag $|\Delta R_{\text{eff}}|$ bei bekannter Quantenausbeute ermitteln kann. Soweit es Richtung und Ausmaß eines photomechanischen oder anisotropen Verstärkungseffekts betrifft, liefert nur die PMH-Methode in jedem Fall zweifelsfreie Ergebnisse.

5.3 Das Gitterwachstum unter phasenmodulierten Bedingungen

Da im PMH-Experiment die Auslesestrahlen gleichzeitig das Gitter erzeugen, stellte sich die Frage, inwieweit das Gitterwachstum durch die Phasenmodulation beeinträchtigt wird. Die Phasenmodulation eines der beiden Laserstrahlen in Abb.5.2 führt letztlich zu einer oszillatorischen Bewegung des Interferenzmusters, das aus der Überlagerung von m- und r-Strahl entsteht. Es läßt sich jedoch zeigen, daß diese Oszillation nur während der ersten Modulationsperioden zu einer Abweichung von der rein kosinusförmigen Variation des Gitters in x-Richtung führt. Als Folge daraus ergibt sich eine geringfügige Reduktion der Gitteramplituden.

Bei Phasenmodulation kommt zum räumlichen Intensitätsverlauf, der das gittererzeugende Interferenzmuster beschreibt (Gl.(3.10)), eine zeitliche Abhängigkeit hinzu.

$$I(r, x, t) = [\bar{I} + I_1 \times \cos(2\pi x/\Lambda + M \sin \omega_m t)] \exp(-2r^2/w^2) \quad (5.14)$$

Dann gilt für die Reaktionkonstante k

$$k(r, x, t) = [\bar{k} + k_1 \times \cos(2\pi x/\Lambda + M \sin \omega_m t)] \exp(-2r^2/w^2) \quad (5.15)$$

Mit Hilfe der Additionstheoreme aus der Trigonometrie [74] und der Besselfunktionsarithmetik entsprechend den Gl.(5.9), läßt sich der Kosinusterm in Gl.(5.15) expandieren.

$$\begin{aligned}
 \cos(2\pi x/\lambda + M \sin \omega_m t) &= \\
 &= \cos(2\pi x/\lambda) [J_0(M) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(M) \cos(2n\omega_m t)] - \\
 &- \sin(2\pi x/\lambda) [2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n-1}(M) \sin((2n-1)\omega_m t)] \quad (5.16)
 \end{aligned}$$

Die resultierenden Konzentrationsgitter entsprechend den Gl.(3.28) werden beschrieben durch

$$\begin{aligned}
 \Delta c_{E,P}(r,x,t) &= \exp(-2r^2/w^2) \{ \overline{\Delta c}_{E,P}(t) + c_{1E,P}(t) \times \\
 &\times [\cos(2\pi x/\lambda) (J_0(M) + \sum_{n=1}^{\infty} (J_{2n}(M)/n\omega_m t) \sin(2n\omega_m t)) - \\
 &- \sin(2\pi x/\lambda) (2 \sum_{n=1}^{\infty} (J_{2n-1}(M)/(2n-1)\omega_m t) \cos(n\omega_m t))] \} \quad (5.17)
 \end{aligned}$$

Aus Gl.(5.17) wird ersichtlich, daß unter phasenmodulierten Bedingungen zwei holographische Gitter entstehen, die um 90° phasenverschoben sind. Diese beiden Gitter weisen ein kompliziertes Zeitverhalten auf. Mit zunehmender Zeit t jedoch nehmen die oszillierenden Beiträge zum Konzentrationsgitter deutlich ab und sind bereits nach einigen Modulationsperioden $T_m = 2\pi/\omega_m$ vernachlässigbar. Übrig bleibt eine geringe Reduktion der Modulationsamplituden der Konzentrationsgitters und somit auch von A und P um den Faktor $J_0(M)$.

$$\Delta c_{E,P}(r,x,t) = [\overline{\Delta c}_{E,P}(t) + c_{1E,P}(t) J_0(M) \cos(2\pi x/\lambda)] \times \exp(-2r^2/w^2) \quad (5.18)$$

Bei mäßiger Phasenmodulation, d. h. $M < 1$, gilt für die Besselfunktion null'ter Ordnung in guter Näherung

$$J_0(M) = 1 - M^2/4 \quad (5.19)$$

Für einen Modulationsindex von $M = 0.7$, wie er in den Experimenten häufig verwendet wurde (siehe Kap.5, 6, 7), bedeutet Gl.(5.19) eine Reduktion der Beugungsamplituden P und A um den Faktor 0.88. Mit zunehmendem Modulationsindex nehmen also P und A proportional zu $J_0(M)$ ab. Andererseits nehmen die Signalströme i_1^m proportional zu $J_1(M)$ und i_2^m proportional zu $J_2(M)$ zu (siehe die Gl.(5.10)). Daraus ergeben sich optimale Werte von M für die Detektion von P bzw. A aus den Maxima der Produktfunktionen $J_0(M)J_1(M)$ und $J_0(M)J_2(M)$. Die Werte sind den

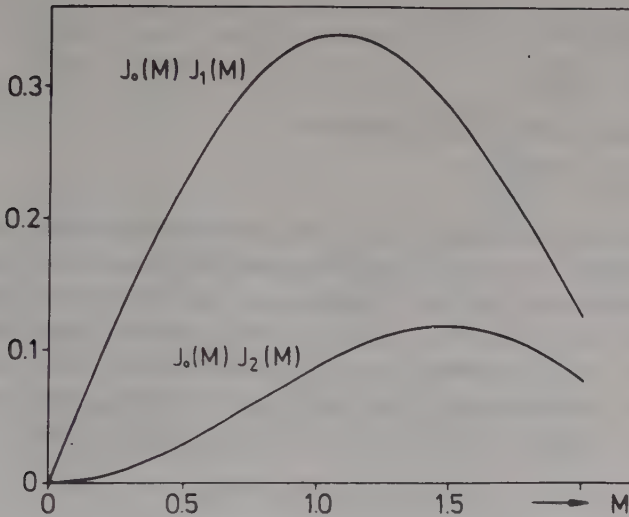


Abb.5.3 Die Produktfunktionen $J_0(M)J_1(M)$ und $J_0(M)J_2(M)$ als Funktion des Modulationsindex M

Produktfunktionen in Abb.5.3 zu entnehmen und betragen $M = 1.08$ bzw. $M = 1.49$.

5.4 Die Zweistrahlmofifikation des Experiments

Bei allen mathematischen Ableitungen zur PMH bisher wurde die phasensensitive Detektion in Richtung des m -Strahls (m -Detektion) entsprechend der Anordnung in Abb.5.2 betrachtet. Selbstverständlich ist es ebenso möglich, das phasensensitive Beugungssignal in Richtung des r -Strahls (r -Detektion) aufzuzeichnen. Man erhält bei r -Detektion dieselbe Information, wie bei m -Detektion aus einem Signal entsprechend Gl.(5.5).

$$S^r(t) = |H E_m + D E_r|^2 \quad (5.20)$$

Die Signalbeiträge beim Übergang von m - zu r -Detektion sind identisch für

$$S_0^r(t) = S_0^m(t) \quad (5.21a)$$

$$S_2^r(t) = S_2^m(t) \quad (5.21b)$$

und haben verändertes Vorzeichen für

$$S_1^r(t) = -S_1^m(t) \quad (5.21c)$$

Diese Vorzeichenumkehr bietet eine Zweistrahlmodifikation des PMH-Experiments an, wie in Abb.5.4 dargestellt. Sowohl in Richtung des m-Strahls als auch des r-Strahls wird ein Photodetektor gestellt. Die Signale aus m- und r-Detektion werden gleichzeitig aufgenommen und dann einmal substrahiert und zum anderen addiert. Unter der Voraussetzung, daß identische Detektoren verwendet werden, liefert die Substraktion ein Signal bei der Grundfrequenz ω_m proportional zu $2P(t)$

$$S_1^m(t) - S_1^r(t) = -2 D^2 E_r E_m 2P(t) M \sin(\omega_m t) \quad (5.22a)$$

und die Addition ein Signal bei der zweiten Harmonischen $2\omega_m$ proportional zu $2A(t)$

$$S_2^m(t) + S_2^r(t) = -(D^2/2) E_r E_m 2A(t) M^2 \cos(2\omega_m t) \quad (5.22b)$$

Für die im r-Detektor erzeugten Beiträge zum Photostrom gilt analog den Gl.(5.21)

$$i_0^r(t) = i_0^m(t) \quad (5.23a)$$

$$i_2^r(t) = i_2^m(t) \quad (5.23b)$$

$$i_1^r(t) = -i_1^m(t) \quad (5.23c)$$

und aus Substraktion und Addition erhält man

$$i_1(t) = i_1^m(t) - i_1^r(t) = 2 i_1^m(t) \quad (5.24a)$$

$$i_2(t) = i_2^m(t) + i_2^r(t) = 2 i_2^m(t) \quad (5.24b)$$

Somit erreicht man über die Zweistrahlmodifikation der PMH eine Signalerhöhung um den Faktor zwei. Wesentlich wichtiger ist jedoch, daß dabei technisches Rauschen in hohem Maß unterdrückt wird und daß das Signal-zu-Rauschverhältnis im Vergleich zur Einstrahl-PMH um fünf bis sechs Größenordnungen verbessert wird. Im Vergleich zur PIH-Technik ist

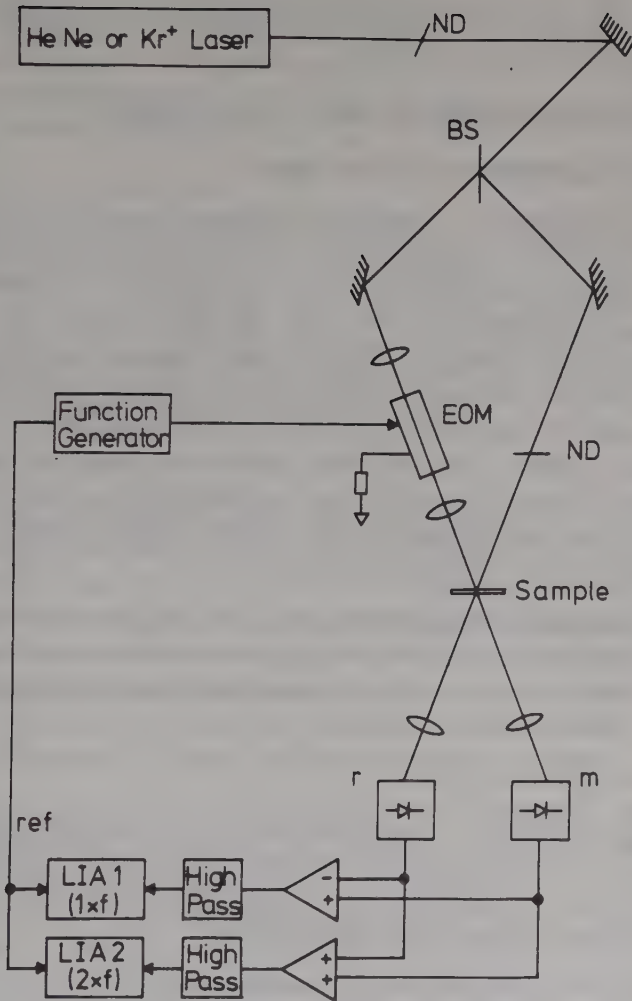


Abb.5.4 Experimentelle Anordnung der Zweistrahlmodifikation der PMH

mit der Zweistrahl-PMH eine Empfindlichkeitserhöhung um typisch acht Größenordnungen zu erreichen.

5.5 Die Empfindlichkeit der PMH- und PIH-Methode

5.5.1 Rauschbeiträge zum PMH-Signal

Die phasensensitive Detektion des holographischen Gitters, wie sie in der PMH-Technik angewandt wird, ist grundsätzlich empfindlicher als die phaseninsensitive Detektion in der konventionellen PIH-Methode, da die Signale proportional zu $P(t)$ und $A(t)$ sind, während das PIH Signal proportional zu $[P^2(t) + A^2(t)]$ ist. In erster Näherung würde man also eine beträchtliche Empfindlichkeitsverbesserung proportional zu $1/P$ oder $1/A$ erwarten, da zumindest zu Beginn des Gitterwachstums $P \ll 1$ und $A \ll 1$ sind. In beiden Techniken treten jedoch unterschiedliche Rauschbeiträge zum Signal auf. Deshalb ist eine detailliertere Betrachtung notwendig, um die Empfindlichkeitsgrenzen der beiden Methoden PMH und PIH zu bestimmen und zu vergleichen /46/.

Fundamentales Rauschen tritt in jedem Fall bei der Messung eines Lichtsignals auf. Es setzt sich aus thermischem Rauschen und Quantenrauschen zusammen /185/. Die thermische Rauschleistung erhält man aus der Nyquist-Gleichung /185/

$$R \langle i_{th}^2 \rangle = 4 k_B T \Delta f \quad (5.25)$$

$\langle i_{th}^2 \rangle$ ist das mittlere Quadrat des Stroms, der durch den Lastwiderstand R fließt, k_B ist die Boltzmann Konstante und Δf ist die Bandbreite der Detektion. Im Experiment ist Δf durch die Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers bestimmt (siehe Abschnitt 5.6).

Die Leistung des Quantenrauschens ergibt sich nach

$$R \langle i_{SN}^2 \rangle = 2 e \langle i \rangle R \Delta f \quad (5.26)$$

wobei e die Elementarladung und $\langle i \rangle$ der mittlere Photostrom ist.

Neben den fundamentalen Rauschbeiträgen können das Signal auch technische Rauschbeiträge begleiten. Sie erwachsen entweder aus Intensi-

tätsschwankungen des Lasers (Quellenrauschen) und/oder aus mechanischen Instabilitäten der holographischen Apparatur (mechanisches Rauschen). Die Leistung des Quellenrauschens wird durch die frequenzabhängige Leistungsdichte $N_{SC}(\omega)$ bestimmt, die für jeden Laser und selbst für jede Laserlinie spezifisch ist.

$$R \langle i_{SC}^2 \rangle = R N_{SC}(\omega) \langle i \rangle^2 \Delta f \quad (5.27)$$

Das mechanische Rauschen betreffend, sei im folgenden vorausgesetzt, daß langsame Phasenverschiebungen in eine Richtung der Zeitskala des Experiments zu vernachlässigen sind. Mechanische Instabilitäten verursachen nur schnelle, fluktuierende Phasenverschiebungen $\Delta\varphi$ zwischen m- und r-Strahl. Es läßt sich eine frequenzabhängige Leistungsdichte $N_{mech}(\omega)$ der Phasenfluktuationen definieren, gemäß

$$\langle \Delta\varphi(t)^2 \rangle = N_{mech}(\omega) \Delta f \quad (5.28)$$

Vergleicht man fundamentales und technisches Rauschen, so findet man zwei wichtige Unterschiede. Zum ersten ist fundamentales Rauschen unabhängig von der Frequenz, während die Leistung des technischen Rauschens mit zunehmender Frequenz beträchtlich abfällt. Sowohl Quellen- als auch mechanische Rauschbeiträge zum Signal sind bei Frequenzen von einigen MHz im allgemeinen vernachlässigbar. Das bedeutet für die PMH-Technik, daß man durch den Übergang zu hohen Modulationsfrequenzen technisches Rauschen aus dem Signal eliminieren kann.

Zum zweiten wird fundamentales Rauschen im Photodetektor erzeugt, während technisches Rauschen in der Lichtquelle, dem Laser, oder im holographischen Aufbau entsteht. In einer Zweistrahlanordnung der PMH sind deshalb die fundamentalen Rauschbeiträge im m- und r-Photodetektor statistisch und voneinander unabhängig, während die technischen Rauschbeiträge miteinander korreliert sind. Daraus erwächst die Möglichkeit, technisches Rauschen auch bei niedrigen Modulationsfrequenzen durch die Signalverarbeitung in einer Zweistrahlanordnung der PMH-Methode zu unterdrücken.

5.5. Die Empfindlichkeit der PMH-Methode bei fundamentalem Rauschen

Aus den Gl.(5.12) für die m-Signale und den entsprechenden Gl.(5.23) für die r-Signale erhält man die Zweistrah-PMH-Signalleistungen. Für die Detektion von P lautet die Beziehung dafür

$$R \langle i_1^2 \rangle = R/2 (\sigma D^2 M \sqrt{F_m F_r} 2P)^2 \quad (5.29a)$$

Mit den Gl.(5.25) und (5.29a) kann das thermische Signal-zu-Rauschverhältnis SNR_{th} berechnet werden. Für die Detektion von P gilt

$$PMH-SNR_{th} = (R / 8 k_B T \Delta f) [\sigma D^2 M \sqrt{F_m F_r} 2P]^2 \quad (5.29b)$$

Für das Signal-zu-Rauschverhältnis bei Quantenrauschen SNR_{SN} ist der mittlere Photostrom $\langle i \rangle$, der dem dc-Beitrag zum PMH-Signal i_0 entspricht, ausschlaggebend (siehe die Gl.(5.12) (5.23) und (5.26). In i_0 überwiegt bei weitem der erste Term, der aus den transmittierten m- oder r-Strahl Leistungen erwächst. Berücksichtigt man nur diesen Beitrag zu i_0 , so erhält man in guter Näherung für den mittleren Photostrom bei der Zweistrah-PMH-Detektion

$$\langle i_{PMH} \rangle = 2 \sigma D^2 F \quad (5.30)$$

Zur Ableitung von Gl.(5.30) wurden identische Photodetektoren und gleiche Leistungen für m- und r-Strahl angenommen. Wieder kann man mit Hilfe von Gl.(5.29a) das Signal-zu-Rauschverhältnis berechnen nach

$$PMH-SNR_{SN} = \sigma D^2 F M^2 P^2 / 2 e \Delta f \quad (5.31)$$

Setzt man das Signal-zu-Rauschverhältnis gleich eins, so erhält man die Detektionsgrenzwerte P_{min}^2 . Die Detektionsgrenzwerte für die Messung von A, A_{min}^2 , lassen sich auf die gleiche Weise berechnen, wie oben für P gezeigt. In Tab.5.1 sind die einzelnen Rauschleistungen sowie die resultierenden Ausdrücke für P_{min}^2 und A_{min}^2 aufgelistet. Für das numerische Beispiel wurden experimentelle Bedingungen gewählt, wie sie in der Praxis üblich sind (siehe Tabellenüberschrift). Ferner sind in Tab.5.1 die Ausdrücke für $(A/P)_{min}^2$ angegeben, die für die folgende Diskussion des mechanischen Rauschens von Bedeutung sind.

Tabelle 5.1 Empfindlichkeitsgrenzwerte der Zweistrahl-PWM-Methode. Die technischen Rauschleistungen sind unterschiedlich für das Signal bei der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen der Modulationsfrequenz. Sie sind im oberen bzw. unteren Teilder Reihe "Rauschleistung" angegeben. Die numerischen Beispiele gelten für die folgenden experimentellen Bedingungen: $I = 300 \text{ K}$, $F_m = F$, $\sigma D^2 F = F$, $\sigma D^2 F = 1 \text{ mA}$, $R = 50 \Omega$, $\Delta f = 1 \text{ Hz}$
 $N_{SC}(\omega) = 10^{-11} \text{ /Hz}$, $N_{mech}(\omega) = 10^{-3} \text{ /Hz}$, $\mu = 10^{-6}$, $M = 1$.

	Thermisches Rauschen	Quantenrauschen	Quellenrauschen	Mechanisches Rauschen
Rauschleistung	$4 k_B T \Delta f$	$4 \sigma D^2 F R \Delta f$	$\mu N_{SC}(\omega) (\sigma D^2 F)^2 R \Delta f$ $4 N_{SC}(\omega) (\sigma D^2 F)^2 R \Delta f$	$\mu (A/P)^2 N_{mech}(\omega) R \langle i_1^2 \rangle \Delta f$ $\mu (P/A)^2 N_{mech}(\omega) R \langle i_2^2 \rangle \Delta f$
P_{min}^2	$\frac{2 k_B T \Delta f}{R \sigma^2 D^4 M^2 F^2}$ 0.4×10^{-16}	$\frac{2e \Delta f}{\sigma D^2 M^2 F}$ 1.6×10^{-16}	$\frac{\mu N_{SC}(\omega) \Delta f}{4 M^2}$ 2.5×10^{-18}	$\mu A^2 N_{mech}(\omega) \Delta f$
A_{min}^2	$\frac{32 k_B T \Delta f}{R \sigma^2 D^4 M^4 F^2}$ 0.7×10^{-15}	$\frac{16e \Delta f}{\sigma D^2 M^4 F}$ 1.2×10^{-15}	$\frac{16 N_{SC}(\omega) \Delta f}{M^4}$ 1.6×10^{-10}	$\mu P^2 N_{mech}(\omega) \Delta f$
$(A/P)_{min}^2$	$\frac{128 k_B T \Delta f}{R \sigma^2 D^4 M^4 F^2}$ 0.7×10^{-15}	$\frac{64e \Delta f}{\sigma D^2 M^4 F}$ 1.2×10^{-15}	$\frac{16 N_{SC}(\omega) \Delta f}{M^4}$ 1.6×10^{-10}	$\mu N_{mech}(\omega) \Delta f$ 10^{-9}

5.5.3. Die Empfindlichkeit der PMH-Methode bei technischem Rauschen

Quellenrauschen entsteht im Laser und wird somit von m- und r-Strahl mitgeführt. Wenn sowohl die optischen Weglängen (l) von m- und r-Strahl als auch die beiden m- und r-Detektionskanäle ($R \times \sigma \times F$) identisch sind, wird das Quellenrauschen bei der Subtraktion der m- und r-Signale in der Zweistrahltechnik aus dem PMH-Signal i_1 (Gl.5.24a) eliminiert. Eine geringe Abweichung von diesen idealen Bedingungen $[\Delta(R \times \sigma \times F)] = 0$ und $\Delta l = 0$ führt zu einer Quellenrauschleistung proportional zu dem Faktor μ [46]

$$\mu = 1/2 \{ [\Delta(R \times \sigma \times F)/R \times \sigma \times F]^2 + [\omega \Delta l / c]^2 \} \quad (5.32)$$

In Gl.(5.32) ist ω die Fourierfrequenz der Rauschleistung und c die Lichtgeschwindigkeit. Der erste Term in Gl.(5.32) kann bei sorgfältiger Auswahl der Photodetektoren und bei genauer Einstellung der Strahlleistungen ohne Schwierigkeiten kleiner als 10^{-6} gehalten werden. Dasselbe gilt für den zweiten Term in Gl.(5.32), wenn die optischen Weglängen von m- und r-Strahl auf einige Millimeter genau gleich eingestellt werden. Dies gilt für Modulationsfrequenzen unter 10 MHz. Experimentell läßt sich der Faktor μ aus dem Vergleich der beiden dc-Signale aus Gl.(5.10a) und Gl.(5.23a) bestimmen. Zwischen 1–10 MHz liegen die Cut-Off-Frequenzen in den technischen Rauschspektren, so daß darüber mechanisches und Quellenrauschen zu vernachlässigen sind.

Das Signal i_2 entsteht in der Zweistrahltechnik durch Addition der beiden m- und r-Detektorsignale (Gl.(5.23b) und (5.24b)). Hier werden auch die Quellenrauschbeiträge zu beiden Signalen addiert. Sie begrenzen, – zumindest bei niedrigen Modulationsfrequenzen –, $A_{\min}^2$ (siehe Tab.5.1).

Mechanisches Rauschen resultiert in fluktuierenden Phasendifferenzen $\Delta\varphi(t)$ zwischen m- und r-Strahl. Addiert man diese Phasendifferenzen in Gl.(5.2) zur Phase des m-Strahls so erhält man bei m-Detektion die beiden phasensensitiven Signale

$$i_1^m(t) = -2\sigma D^2 J_1(M) \sqrt{F_m F_r} [P \cos \Delta\varphi(t) - A \sin \Delta\varphi(t)] \sin \omega_m t \quad (5.33a)$$

$$i_2^m(t) = -2\sigma D^2 J_2(M) \sqrt{F_m F_r} [A \cos \Delta\varphi(t) + P \sin \Delta\varphi(t)] \cos 2\omega_m t \quad (5.33b)$$

und für r-Detektion

$$i_1^r(t) = +2\sigma D^2 J_1(M) \sqrt{F_m F_r} [P \cos \Delta\varphi(t) + A \sin \Delta\varphi(t)] \sin \omega_m t \quad (5.34a)$$

$$i_2^r(t) = -2\sigma D^2 J_2(M) \sqrt{F_m F_r} [A \cos \Delta\varphi(t) - P \sin \Delta\varphi(t)] \cos 2\omega_m t \quad (5.34b)$$

Wenn $\Delta\varphi(t) = 0$, stimmen alle vier Signale mit den rauschfreien Signalen aus den Gl.(5.12b), (5.12c), (5.23b) und (5.23c) überein. Wenn $\Delta\varphi \neq 0$ erscheint im Signal bei der Grundfrequenz zusätzlich zum bekannten Beitrag proportional zur dispersiven Beugungsamplitude P (Gl.(5.33a) und (5.34a)) ein Beitrag proportional zu absorptiven Beugungsamplitude A . Im Signal bei der zweiten Harmonischen der Grundfrequenz entsteht umgekehrt zusätzlich zum Beitrag aus dem absorptiven Signal ein Beitrag proportional zu P (Gl.5.33b und (5.34b)). In vielen Fällen ist $P \gg A$, d.h. nur die Messung der Beugungsamplitude des Amplitudengitters wird nachhaltig durch das mechanische Rauschen gestört. Mit $\Delta\varphi = 0.3$ und $P/A = 10$ – beides Werten; wie sie in der Praxis auftreten – wird die Messung von P kaum durch die Phasenfluktuationen beeinträchtigt, während die Messung von A nicht mehr möglich ist.

Wieder bietet die Zweistrahltechnik den Ausweg. Beim Übergang von m - zu r -Detektion ändert sich das Vorzeichen für $\Delta\varphi$. Dies bedeutet, daß sich die Phasendifferenz in jedem Augenblick zur Phase des m -Strahl addiert, während sie sich von der Phase des r -Strahls subtrahiert. Die Vorzeichenumkehr führt nun dazu, daß sowohl bei der Subtraktion von $i_1^m(t)$ und $i_1^r(t)$ als auch bei der Addition von $i_2^m(t)$ und $i_2^r(t)$ die Sinusterme in den Gl.(5.33) und (5.34) einander aufheben.

$$\begin{aligned} i_1(t) &= i_1^m(t) - i_1^r(t) = \\ &= -2\sigma D^2 J_1(M) \sqrt{F_m F_r} 2P \cos \Delta\varphi(t) \sin \omega_m t \end{aligned} \quad (5.35a)$$

$$\begin{aligned} i_2(t) &= i_2^m(t) + i_2^r(t) = \\ &= -2\sigma D^2 J_2(M) \sqrt{F_m F_r} 2A \cos \Delta\varphi(t) \cos 2\omega_m t \end{aligned} \quad (5.35b)$$

Wieder sollten die optische Weglängen und die Detektionskanäle von m - und r -Strahl soweit als möglich übereinstimmen. Bei einer geringen Abweichung von den idealen (identischen) Bedingungen, wie sie in der

Praxis nicht zu verhindern ist ($\mu \neq 0$ in Gl.(5.32)), erhält man einen geringen Störbeitrag zum PMH-Signal, der aber weder $P_{\min}^2$ noch $A_{\min}^2$ direkt begrenzt (siehe Tab.5.1). Begrenzend wirkt sich das Phasenrauschen lediglich auf das minimal meßbare Verhältnis A/P aus und damit auf die minimal meßbare effektive Änderung der molaren Refraktion (Gl.(5.13a)).

Für das numerische Beispiel in Tab.5.1 wurde die frequenzabhängige Leistungsdichte des Phasenrauschens $N_{\text{mech}}(\omega)$ nach Gl.(5.28) aus den tatsächlich im Experiment beobachteten Phasendifferenzen $\Delta\varphi(t)$ bestimmt. Man findet, daß das minimal meßbare dispersive Signal P auch bei niedrigen Modulationsfrequenzen in der Zweistrahlordnung der PMH nur durch fundamentales Rauschen begrenzt wird und daß man bei genügend hoher Laserleistung F die Beugungsamplitude P quantenlimitiert messen sollte. Das minimal meßbare absorptive Signal A dagegen ist auch bei der Zweistrahltechnik durch technisches Rauschen, nämlich Quellenrauschen begrenzt. Erst der Übergang zu hohen Modulationsfrequenzen ($>1-10$ MHz) würde es ermöglichen, A quantenlimitiert zu messen. Die Zweistrahl-Modifikation des phasenmodulierten holographischen Experiments würde sich dann erübrigen, aber der experimentelle Aufwand wäre höher.

5.5.4. Die Empfindlichkeit der PIH-Methode

Die PIH-Signalleistung erhält man bei unterbrochenem m -Strahl aus Gl.(5.12d) zu

$$R \langle i_0^2 \rangle = R [\sigma D^2 (P^2 + A^2) F_r/3]^2 \quad (5.36)$$

Mit Hilfe der Gleichungen aus Kap.5.4.1. lassen sich die einzelnen Rauschleistungen berechnen. Dazu ist für die Berechnung von Quanten- und Quellenrauschen der mittlere Photostrom $\langle i_{\text{PIH}} \rangle$ von Bedeutung.

$$\langle i_{\text{PIH}} \rangle = \sigma D^2 (P^2 + A^2) F_r/3 \quad (5.37)$$

Rauschleistungen und Detektionsgrenzwerte $(P^2 + A^2)_{\min}$ auf Grund der einzelnen Rauschbeiträge sind in Tab.5.2 zusammengestellt. Wichtig ist im Vergleich zur PMH-Methode, daß die PIH Quellenrauschleistung proportional zum PIH Signal $(P^2 + A^2)^2$ ist, d.h., daß das Signal-zu-Rauschverhältnis auf Grund des Quellenrauschens einen konstanten Wert

unabhängig von $(P^2 + A^2)$ bildet.

$$\text{PIH-SNR}_{\text{Sc}} = 1 / N_{\text{Sc}}(\omega) \Delta f \quad (5.38)$$

PIH-Messungen sind also nicht durch Quellenrauschen begrenzt. Gl.(5.38) ist der mathematische Ausdruck für die bereits in Kap.3. genannte charakteristische Eigenschaft der PIH-Methode, nämlich die Hintergrund-freie Detektion. Letztere hat eine weitere wesentliche Auswirkung: Die Leistung des Quantenrauschens ist bei der PIH-Messung proportional zu $(P^2 + A^2)$. Das führt dazu, daß PIH-Messungen in jedem (praktischen) Fall durch thermisches Rauschen limitiert sind. Zum Vergleich mit der Empfindlichkeit von PMH-Messungen ist es sinnvoll, dem PIH-Detektionsgrenzwert $(P^2 + A^2)_{\min}$ den PMH-Detektionsgrenzwert $P_{\min}^2$ gegenüberzustellen, da P im Regelfall sehr viel größer als A ist und deshalb im PIH-Signal bei weitem überwiegt. Auf diese Weise sollte man unter typischen experimentellen Bedingungen theoretisch eine Empfindlichkeitsverbesserung um acht Größenordnungen durch die Zweistrahlanordnung der PMH-Methode gegenüber der PIH-Methode erhalten (vergleiche Tab.5.1 und Tab.5.2).

5.6. Das Experiment

5.6.1. Die Apparatur

In ersten Experimenten zum Nachweis der charakteristischen Eigenschaften der PMH wurde eine Anordnung benutzt, wie sie in Abb.5.4 dargestellt ist. Der Laserstrahl eines HeNe Lasers (NEC, GLG 5700/S 5702) mit einer Kohärenzlänge von ungefähr 5 cm wurde in zwei Strahlen aufgeteilt, den modulierten (m) Strahl und den Referenz (r) Strahl. Der m-Strahl wurde durch einen elektro-optischen Modulatorkristall (EOM) aus LiTaO_3 geführt und danach mit dem r-Strahl auf der Probe überlagert. Eine sinusförmige Spannung aus einem Funktionsgenerator (Systron Donner 420), wurde an den EOM angelegt. Damit wurde die Phase des m-Strahls moduliert (siehe Gl.(5.3)). In den meisten der Experimente lag der Modulationsindex bei $M=0.7$ und die Modulationsfrequenz bei $\omega_m/2\pi = 1.2 \text{ kHz}$.

Zur Detektion der Signale wurden zwei identische Photodioden (Siemens SFH 202 oder UDT PIN 10D/UV) in Richtung des m- und r-Strahls

Tabelle 5.2 Empfindlichkeitsgrenzwerte der konventionellen PIH-Methode. Die numerischen Beispiele gelten für experimentelle Bedingungen, wie in Tab. 5.1 angegeben.

	Thermisches Rauschen	Quantenrauschen	Quellenrauschen
Rauschleistung	$4 k_B T \Delta f$	$2e \sigma D^2 (p^2 + A^2) F_I / 3 R \Delta f$	$N_{Sc}(\omega) \sigma^2 D^4 (p^2 + A^2)^2 (F_I / 3)^2 R \Delta f$
$(p^2 + A^2)_{\min}$	$\frac{3}{\sigma D^2 F_I} \sqrt{\frac{2k_B T \Delta f}{R}}$ 1.7×10^{-8}	$\frac{6e \Delta f}{\sigma D^2 F_I}$ 0.5×10^{-15}	0

gestellt. Es wurde darauf geachtet, daß die Detektoren einschließlich ihrer Schaltkreise schnell genug waren, um dem Signal folgen zu können. Die verwendeten Lastwiderstände betrugen 50Ω . Die Ausgangssignale der beiden m- und r-Photodetektoren wurden mit Hilfe von Präzessionsschaltkreisen mit geringem Eigenrauschen (30 mV rms) einmal substrahiert und zum anderen addiert (siehe Abb.5.4) Die resultierenden Signale wurden mit einem Hochpassfilter (-3dB Cut off bei 1 Hz) von den dc-Beiträgen befreit (Gl.(5.12a) und (5.23a)) und mit Hilfe zweier Lock-In-Verstärker (LIA1 und LIA2 in Abb.5.4) bei ω_m bzw. $2\omega_m$ aufgezeichnet.

5.6.2 Die Eichung der PMH-Wachstumskurven

Wie in Kap. 5.1.2 ausführlich diskutiert, ist die Möglichkeit zur Bestimmung der wahren Vorzeichen von A und P einer der wesentlichen Vorteile der PMH-Methode, der erlaubt den Gitterbildungsmechanismus im holographischen Aufzeichnungsmaterial zu ermitteln. Zu diesem Zweck ist es notwendig zu wissen, bei welcher Phaseeneinstellung der jeweils verwendete Lock-In-Verstärker das Vorzeichen von A bzw. P korrekt wiedergibt. Mit einem separaten Kalibrierungsexperiment, das einmal für jeden Lock-In-Verstärker durchgeführt werden muß, läßt sich die richtige Phaseeneinstellung am einfachsten erfahren (selbstverständlich ist sie auch den Schaltkreisdigrammen des Lock-In-Verstärkers zu entnehmen). Dieses Experiment ist in Referenz /46/ genau beschrieben

In der PMH-Apparatur wurden zwei Lock-In-Verstärker benutzt, ein Ithako 393 der meist im $1\times f$ Mode betrieben wurde, um die Signalkomponente bei der Grundfrequenz aufzuzeichnen, und ein Ithako 391A der im $2\times f$ Mode die Komponente bei der zweiten Harmonischen der Grundfrequenz aus dem Signal herausfilterte. Beide Lock-In-Verstärker mußten im $1\times f$ Modus bei einer Phaseeneinstellung von 0° und im $2\times f$ Modus bei einer Phaseeneinstellung von -90° , d. h. $(0+90+180)^\circ$ betrieben werden, um eine korrekte Wiedergabe der Vorzeichen der Fourierkomponenten des Eingangssignals zu gewährleisten. Für den Ithako 393 mußte zusätzlich die $\text{Acos}\phi$ Einstellung gewählt werden. Der Ithako 391 arbeitet immer in dieser Einstellung.

Aus den Ausgangssignalen der beiden Lock-In-Verstärker

$$U_1(t) = - 4 C J_1(M) P(t) \quad (5.39a)$$

$$U_2(t) = - 4 C J_2(M) A(t) \quad (5.39b)$$

lassen sich die absoluten Beugungseffizienzen P und A berechnen, wenn der Modulationsindex M und der Eichfaktor C bekannt sind. Für den Eichfaktor gilt (siehe Gl.(5.24))

$$C = R \sigma D^2 (F_m F_r)^{1/2} \quad (5.40)$$

C läßt sich errechnen, vorausgesetzt R, σ, D und $F_{m,r}$ sind bekannt. C läßt sich jedoch auch über die dc-Ausgangssignale der beiden Photodetektoren bestimmen, für die in guter Näherung gilt (siehe Gl.(5.12a) und (5.23a))

$$U_0^m = R \sigma D^2 F_m \quad (5.41a)$$

$$U_0^r = R \sigma D^2 F_r \quad (5.41b)$$

Man erhält C entsprechend

$$C = (U_0^m U_0^r)^{1/2} \quad (5.42)$$

Schaltet man in die PMH-Apparatur nach dem m - und r -Photodetektor je ein Voltmeter, so kann man C während jeder einzelnen Messung überwachen.

5.6.3 Die elektro-optische Phasenmodulation

Zur elektro-optischen Phasenmodulation wurde ein Kristall aus LiTaO_3 mit einem Querschnitt von 1 mm^2 und einer Länge von 26 mm benutzt. Er war in einer Anordnung montiert, die für eine Modulation bei $1 - 20 \text{ kHz}$ geeignet war ("travelling wave" Struktur, abgeschlossen mit einem $9 \text{ M}\Omega$ Widerstand) [186]. Wie in Kap. 5.2 beschrieben, erzeugt eine Sinusspannung $U(t)$ eine sinusförmige Phasenverschiebung im EOM.

$$\varphi(t) = \beta U(t) = \beta U_1 \sin(\omega_m t) \quad (5.43a)$$

Vergleicht man Gl.(5.3) und Gl.(5.43a), so findet man für den Modulationsindex M

$$M = \beta U_1 \quad (5.43b)$$

Um M zu bestimmen ist es notwendig β zu bestimmen. β kann aus den Dimensionen des Kristalls und dem elektro-optischen Koeffizienten von LiTaO_3 ermittelt werden. Das Vorzeichen von β muß jedoch für jede spezifische Anordnung des EOM Kristalls experimentell bestimmt werden. Dreht man den Kristall in seiner Halterung um, so kehrt sich auch das Vorzeichen von β um. Das Experiment, um β zu bestimmen, ist in Referenz /46/ beschrieben. Für alle in dieser Arbeit angeführten PMH-Messungen wurde eine EOM-Anordnung verwendet mit $\beta = (0.035 \pm 0.001)$.

5.6.4 Vergleichende PIH-Experimente

Bei vergleichenden PIH-Messungen wurde keine Spannung an den EOM angelegt, d.h. der m-Strahl nicht phasenmoduliert. Ein Doppelchopper wurde benutzt, um den m-Strahl (= Objektstrahl im PIH-Experiment in Abb.3.8) mit einer Frequenz von 100 Hz zu unterbrechen. Das Experiment wurde durchgeführt, wie in Kap.3.4.1 beschrieben, bei einer geometrischen Anordnung, die vollständig mit der geometrischen PMH-Anordnung übereinstimmte. Auf diese Weise war ein direkter Vergleich zwischen PIH- und PMH-Ergebnissen möglich.

5.7. Ergebnisse und Diskussion

5.7.1 Quantitative Auswertung von PMH-Wachstumskurven

Vier verschiedene photopolymere Systeme wurden benutzt, um die charakteristischen Eigenschaften der PMH-Methode zu demonstrieren: 2-Methyl-2-Nitrosopropan (MNP) und tetra-Methyl-Ethylen-Nitroschlorid (TENC), beide gelöst in fester Poly(ethyl- α -cyanoacrylat)-Matrix (p-EtCAc) sowie Pyrendiazoniumtetrafluorborat (PDB) und Pyrendiazoniumhexafluoroarsenat (PDA), gelöst in Poly(glycidylmethacrylat) (p-GMA). Alle vier Systeme sind in den folgenden Kapiteln 6 und 7 ausführlich beschrieben, sowohl was ihre Herstellung als auch was ihre Eigenschaften betrifft. An dieser Stelle sei lediglich vorangestellt, daß die Nitrosoalkane MNP und TENC eine schwache Absorptionsbande bei ungefähr 670 nm besitzen und photolytisch unter Einwirkung von sichtbarem und NIR-Licht dissoziieren /187,188/. Die Diazoniumsalze PDB und PDA haben eine Absorptionsbande bei ungefähr 460 nm und zerfallen unter Lichteinwirkung

bis zu 633 nm /189,190/. Die entstehenden Lewissäuren BF_3 und AsF_6 wirken als Initiatoren für die kationische Vernetzung der Epoxid-seitengruppen in p-GMA.

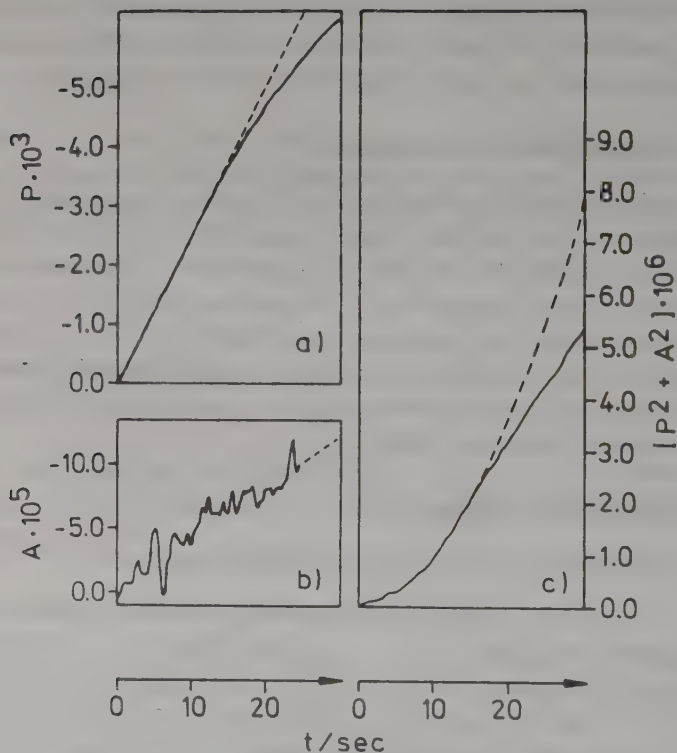


Abb.5.5 PMH-Gitterwachstumskurven a) $P(t)$, b) $A(t)$ und c) zugehörige PIH-Gitterwachstumskurve $[P^2(t) + A^2(t)]$ in MNP/p-EtCac (— Meßkurven, --- simulierte Kurven)

In den Abb.5.5a und 5.5b sind die PMH-Wachstumskurven proportional zu $P(t)$ und $A(t)$ für MNP in p-EtCac dargestellt. Die Meßkurven zeigen die

erwartete lineare Zeitabhängigkeit. $A(t)$ ist negativ, wie es der Theorie entspricht, wenn nur das (verschwindende) Edukt der Reaktion bei der Detektionswellenlänge absorbiert. $P(t)$ ist ebenfalls negativ. Dies ist auf den ersten Blick nicht verständlich, da die Detektionswellenlänge λ auf der kurzwelligen Seite des verschwindenden Absorptionsmaximums liegt (siehe Kap.3.3). Aus $A(t)$ wurde nach Gl.(5.13b) die photochemische Quantenausbeute der Reaktion zu 1.03×10^{-2} bestimmt. Der Wert stimmt mit dem Ergebnis aus der Transmissionsspektroskopie sehr gut überein (siehe Kap. 6.3). Aus dem Verhältnis P/A wurde nach Gl.(5.13a) die effektive Änderung der molaren Refraktion $\Delta R_{\text{eff}} = -1.50$ ermittelt. Durch einen Vergleich mit der absorptionsspektroskopisch bestimmten, photochemisch verursachten Änderung der molaren Refraktion ΔR_{PC} findet man, daß ΔR_{eff} insgesamt aus drei Anteilen besteht.

$$\Delta R_{\text{eff}} = \Delta R_{\text{PC}}^{\text{VIS}} + \Delta R_{\text{PC}}^{\text{UV}} + K \quad (5.44)$$

$\Delta R_{\text{PC}}^{\text{VIS}}$ und $\Delta R_{\text{PC}}^{\text{UV}}$ entstehen aus verschwindenden Absorptionsbanden im Roten und im UV und können mit Hilfe von Gl.(3.34) und (3.33) aus den Absorptionsspektren von Edukt und Produkt der Photoreaktion bestimmt werden. K entsteht aus einer durch die Reaktion ausgelösten Dichteverminderung der polymeren Matrix. Aus Gl.(5.44) errechnet sich K zu -1.17 . Vergleicht man die einzelnen Beiträge zu ΔR_{eff} , so findet man, daß die negativen Werte von K und $\Delta R_{\text{PC}}^{\text{UV}}$ bei weitem den positiven Wert von $\Delta R_{\text{PC}}^{\text{VIS}}$ überwiegen. Aus diesem Grund wird ΔR_{eff} negativ und entsprechend entsteht eine negative Beugungsamplitude $P(t)$ (siehe Gl.(3.42)). Aus K läßt sich nach Gl.(3.41) eine relative Dichteänderung $\Delta \rho / \rho_{\text{PC}}(0) = 3.9 \times 10^{-3}$ berechnen.

Das zugehörige PIH-Signal $[P^2(t) + A^2(t)]$ verläuft quadratisch mit der Zeit, wie in Abb.5.5c dargestellt. Das PIH Signal wird durch $P^2(t)$ dominiert, das auf Grund der relativ hohen Werte von K und $\Delta R_{\text{PC}}^{\text{UV}}$ deutlich größer ist als $A^2(t)$. Aus den Abb.5.5 erkennt man deutlich, daß $[P^2(t) + A^2(t)] = 10^{-6}$ ein sehr viel kleineres Signal ergeben muß, verglichen mit dem PMH-Signal ($P = 10^{-3}$). Außerdem wird aus den Abb.5.5 ersichtlich, daß aus dem PIH-Signal kein Aufschluß über das Vorzeichen von P oder A erhalten werden kann. Damit kann keine Aussage über eine eventuelle Expansion oder Kontraktion der polymeren Matrix getroffen werden.

5.7.2. Untersuchung komplizierter Reaktionsmechanismen

TENC in p-EtCac zeigt im Prinzip ähnliche Ergebnisse wie MNP in p-EtCac (siehe Kap.6). Wenn jedoch die TENC/p-EtCac Proben über längere Zeit hinweg mit Luft in Berührung kommen, dann diffundiert Sauerstoff in die Probe. Mit der PMH-Methode findet man dann dispersive Wachstumskurven wie in Abb.5.6a gezeigt. Die Kurven lassen sich durch zwei Parallelreaktionen erklären, die auf zwei verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Die schnelle Reaktion erzeugt ein positives ΔR_{eff} während die langsame Reaktion mit einem negativen ΔR_{eff} verbunden ist und auch im übrigen alle Eigenschaften der gewöhnlichen Nitrosoalkan-Photolyse zeigt. Dementsprechend wächst $P(t)$ zuerst an, erreicht ein Maximum von 2.2×10^{-3} , nimmt dann wieder ab, wechselt das Vorzeichen und wird allmählich linear (siehe Abb.5.6a). Die schnelle Reaktion kann man vermutlich einer Photooxydation von TENC zuschreiben /187,188/. Die langsame Reaktion entspricht der lichtinduzierten Dissoziation der TENC-Moleküle, die auch in sauerstofffreien Proben beobachtet wird und die der Photoreaktion von MNP in p-EtCac gleicht.

Abb.5.6b ist das zugehörige PIH-Signal für gealtertes TENC in p-EtCac zu entnehmen. Auch das PIH-Signal erreicht ein Maximum, fällt auf Null ab und wächst schließlich wieder an. Aus einem solchen PIH-Signal kann man zwar eine Vorzeichenumkehr von P im Verlauf zweier Parallelreaktionen ableiten, nicht jedoch die tatsächlich damit verbundenen Vorzeichen von P . Aus dem Vergleich der beiden Abb.5.6a und 5.6b wird außerdem das viel schlechtere Signal-zu-Rauschverhältnis des PIH-Signals deutlich.

In den Systemen PDB/p-GMA und PDA/p-GMA findet man ebenfalls zwei Parallelreaktionen die auf zwei verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Neben der photolytischen Zerfallsreaktion von PDB und PDA tritt wahrscheinlich in geringem Maß eine Photooxydation von Pyrenhalogenid auf, die zu den entsprechenden Chinonverbindungen führt /191/. Nun sind beide Reaktionen mit einem positiven ΔR_{eff} verbunden und ergeben positive Beugungsamplituden $P(t)$. Aus Abb.5.7 erkennt man, daß $P(t)$ zuerst sehr schnell anwächst, allmählich seine Steigung ändert und schließlich sein Wachstum sehr viel langsamer fortsetzt. Der erste Teil des dispersiven Signals $P(t)$ in Abb.5.7 entsteht aus der Photooxydation, der zweite langsamere Abschnitt

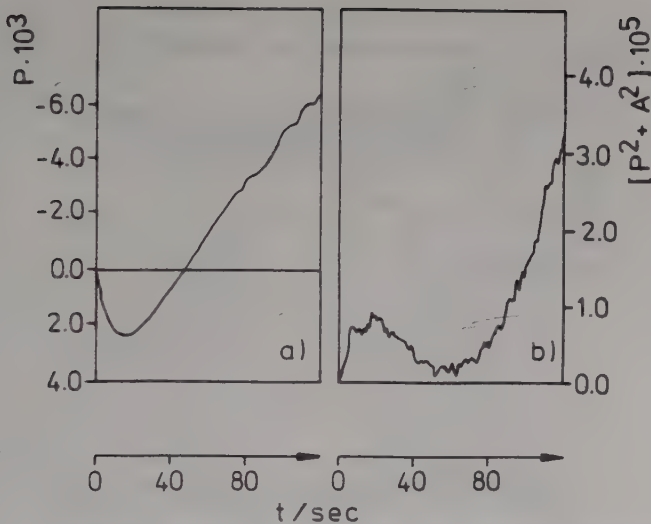


Abb.5.6 a) Dispersive PMH – Wachstumskurve $P(t)$ und
b) zugehörige PIH – Gitterwachstumskurve $[P^2(t) + A^2(t)]$
in TENC/p – EtCAc

aus der Photodissoziation.

In beiden beschriebenen Fällen ist es nicht möglich die schnelle der beiden Parallelreaktionen im Signal $A(t)$ oder absorptionsspektroskopisch zu beobachten.

5.7.3 Experimentell nachgewiesene Empfindlichkeit der PMH – Methode

Die an dieser Stelle interessierende Erkenntnis aus Abb.5.7 ist jedoch, daß es nicht möglich ist, den zugehörigen Reaktionsablauf mit der PIH – Methode zu verfolgen. Das entsprechende Signal P^2 ist ungefähr 10^{-10} . Da $A^2 \ll$

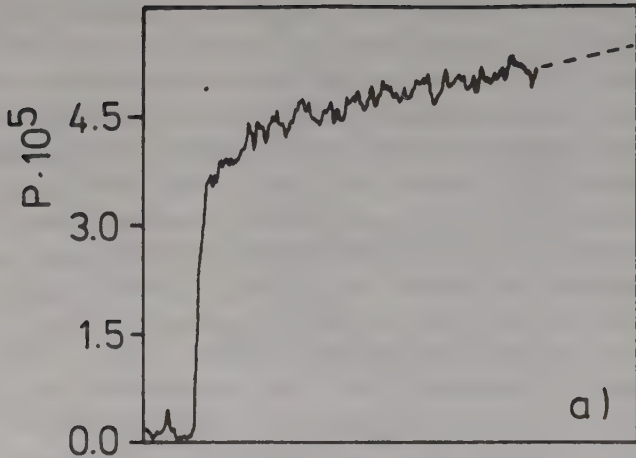


Abb.5.7 Dispersive PMH – Wachstumskurve $P(t)$ in PDB/p – GMA

P^2 liegt der Wert von $[P^2 + A^2]$ weit außerhalb der Detektionsgrenzen der PIH – Methode (siehe Tabelle 5.2).

Die bisher mit dem in Abb.5.4 beschriebenen experimentellen Aufbau gemessenen Detektionsgrenzwerte kann man Abb.5.8 entnehmen. Es wurden experimentelle Bedingungen eingehalten, wie für die numerischen Beispiele in den Tab.5.1 und 5.2 angenommen und dort angegeben. Die kleinste gemessene dispersive Beugungsamplitude $P(t)$ war ungefähr 10^{-7} , d. h. $P^2(t) = 10^{-14}$. Aus Tab.5.2 findet man, daß die PIH – Messung unter den experimentellen Bedingungen, unter denen die Wachstumskurve aus Abb.5.8 aufgenommen wurde durch thermisches Rauschen begrenzt ist. Der entsprechende Detektionsgrenzwert liegt bei $[P^2 + A^2] \geq 10^{-8}$. Die dispersive PMH – Messung ist dagegen durch Quantenrauschen begrenzt mit einem Detektionsgrenzwert $P \geq 10^{-8}$, d.h. $P^2 \geq 10^{-16}$ (siehe Tab. 5.1).

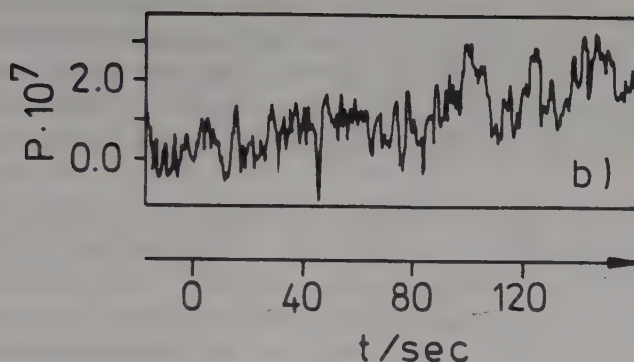


Abb.5.8 Dispersive PMH – Wachstumskurve $P(t)$ in PDA/p – GMA .
Detektionsgrenzwert der Anordnung aus Abb.5.4 (experimentelle
Bedingungen wie in Tabelle 5.1 angegeben)

Der Grund für die Abweichung des experimentell gemessenen Grenzwerts gegenüber dem theoretisch errechneten Wert um eine Größenordnung bezogen auf P und um zwei Größenordnungen bezogen auf P^2 liegt in zu hohem Verstärkerrauschen der Detektionselektronik. Trotz dieser nicht perfekten Detektionsanordnung war es jedoch möglich experimentell eine Empfindlichkeitsverbesserung der Gittermethode durch die Phasenmodulation und phasensensitive Detektion um sechs Größenordnungen nachzuweisen.

5.8. Zusammenfassung und Ausblick

5.8.1. Charakteristische Eigenschaften der PMH – Methode

Die phasen – modulierte Holographie (PMH) ist eine neue Technik, die es

erlaubt, Brechungsindexänderungen und Änderungen des Absorptionskoeffizienten, die während einer photochemischen Reaktion oder Reaktionsfolge auftreten, zu verfolgen. Sie bietet eine Reihe von Vorteilen und neuen Informationsinhalten gegenüber der konventionellen phasen-insensitiven Holographie (PIH), die die Methode vor allem zur Untersuchung und Optimierung holographischer Aufzeichnungsmaterialien geeignet erscheinen lassen:

- 1) Mittels PMH lassen sich die Beugungsamplituden des Phasengitters P und des Amplitudengitters A voneinander getrennt aber gleichzeitig verfolgen.
- 2) Aus einer PMH-Messung erhält man P und A mit ihren Vorzeichen. Damit läßt sich ein eventuell auftretender Matrixeffekt von der photochemischen Reaktion getrennt beobachten und aus dem Verhältnis P/A über die effektive Änderung der molaren Refraktion direkt in Vorzeichen und Wert ermitteln. Wertvolle Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastmolekülen in photopolymeren Systemen lassen sich ableiten.
- 3) Die photochemische Quantenausbeute kann aus der Messung von A bestimmt werden.
- 4) Es gibt zwei Möglichkeiten in der PMH-Technik technisches Rauschen – das bei phasensensitiven Detektionstechniken in jedem Fall eine Rolle spielt – zu unterdrücken, nämlich einmal über eine Zweistrahl-Modifikation des ursprünglichen Experiments und zum zweiten durch den Übergang zu sehr hohen Modulationsfrequenzen oberhalb der cut-off Frequenzen des technischen Rauschens.
- 5) Im Vergleich mit der PIH-Methode bietet die PMH-Methode eine Empfindlichkeitsverbesserung um typisch acht Größenordnungen. Dies ist vor allem wichtig für die Untersuchung komplizierter Reaktionsfolgen, die nur mit kleinen Änderungen der optischen Eigenschaften verbunden sind.

Die in den Punkten 1) bis 5) genannten charakteristischen Eigenschaften der PMH-Methode wurden bei der Untersuchung neuer photopolymerer Materialien zur holographischen Aufzeichnung bereits weitgehend nachgewiesen (siehe Abschnitt 5.7). Die Methode ermöglicht jedoch weitere interessante Anwendungen, die im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

5.6.3. PMH zur Untersuchung nichtlinearer Effekte

Laserstrahlung kann nicht nur über Photochemie, elektronische Anregung oder Wärmeerzeugung den Brechungsindex eines Mediums verändern, sondern auch über eine Reihe anderer Mechanismen, die man zu den nichtlinearen optischen Effekten zählt /12,192/. Dazu gehören in isotropen Medien die Effekte dritter Ordnung, wie die Störung der elektronischen Ladungsverteilung /12,192–194/, die Elektrostriktion /195/, der photo-refraktive Effekt /129–133,196/ und die lichtinduzierte Orientierung der Moleküle im Medium (Kerreffekt) /196–198/. Die genannten Effekte können von einer thermischen Veränderung des Brechungsindex begleitet sein, vorausgesetzt das Medium absorbiert bei der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur als Folge von Absorption und anschließender strahlungsloser Relaxation bezeichnet man ebenfalls als einen nichtlinearen Effekt dritter Ordnung /192/. In Tabelle 5.3 sind quantitative Beispiele für die genannten Phänomene aufgeführt. Nichtlineare optische Effekte stehen sowohl für eine Reihe neuer Spektroskopiearten, wie Phasenkonjugation /12,199/, stimulierte Brillouinstreuung /12/ und transiente Polarisationsholographie /50,51/ als auch im Hinblick auf reversible optische Speicherung /47,129–133/ gegenwärtig im Blickpunkt des Interesses. Bisher waren zur Untersuchung der Phänomene meist hochleistungsfähige Puls laser notwendig, da die induzierten Brechungsindexänderungen im Vergleich zu photochemisch erzeugten Änderungen meist klein sind. Nun aber bietet es sich an, die hohe Empfindlichkeit der PMH einzusetzen.

Der Brechungsindex wird bei nichtlinearer Wechselwirkung mit einem Medium setzt sich aus zwei Anteilen zusammen /192/.

$$n = n_0 + n_2 E^2/2 \quad (5.45)$$

In Gl.(5.45) ist n_0 der lineare Anteil des Brechungsindex, n_2 der Koeffizient für den nichtlinearen Anteil des Brechungsindex und E die Amplitude des elektrischen Feldes. n_2 sollte sich nun mit der PMH-Methode bestimmen lassen. Da nichtlineare Effekte häufig sehr kurzlebig sind (siehe Tab.5.3), ist es zu ihrer Messung in einem cw-Gitterexperiment notwendig, mit Hilfe eines stationären Interferenzmusters aus der Überlagerung zweier nicht

- modulierter Laserstrahlen, eine räumliche Variation des Brechungsindex zwischen n entsprechend Gl.(5.45) in den Interferenzmaxima und n_0 in den Interferenzminima zu erzeugen. Dieses stationäre Phasengitter kann mit einem phasenmodulierten Detektionsgitter ausgelesen werden.

Tabelle 5.3 Beispiele für nichtlineare Effekte dritter Ordnung
(n_2 : Koeffizient des nichtlinearen Brechungsindex
 τ : Antwortzeit des nichtlinearen Effekts)

Effekt	Material	n_2 (esu)	τ (sec)	Referenz
Störung der elektronischen Ladungsverteilung	transparenter Stoff	10^{-12} - 10^{-14}	10^{-14}	12
	Atomdampf	10^{-2}		12
Elektrostriktion	transparente Flüssigkeit	10^{-11}	10^{-8}	12 192-194
Photorefraktion	BaTiO ₃	10^{-5}	1	195
Lichtinduzierte Molekülorientierung (Kerr-effekt)	transparente Flüssigkeit	10^{-11}	10^{-12}	196
	nematische Flüssigkrist.	10^{-2}	1	198

Das Experiment zur Messung von n_2 ist als eine Kombination aus PMH und den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Heterodyn-Techniken zu sehen. Es ist

in Abb.5.9 schematisch dargestellt. Das Interferenzmuster aus der Überlagerung der beiden Laserstrahlen (Index e) mit der Wellenlänge λ_e dient zur Erzeugung des Gitters, z.B. aus ausgerichteten Molekülen. Es wird mittels eines Detektionsgitters bei der Wellenlänge λ_p ausgelesen. Das Detektionsgitter wird über einen elektro-optischen Modulatorkristall (EOM) mit einer sinusförmigen Phasenverschiebung $\varphi(t)$ entsprechend Gl.(5.3) moduliert. Die Amplitude des elektrischen Feldes des modulierten Auslesestrahls ist gegeben durch

$$E_m = D E_m \exp\{i[\varphi(t) + \Delta\varphi]\} \quad (5.46)$$

$\Delta\varphi$ in Gl.(5.46) entspricht einer dc Phasendifferenz zwischen Anregungsgitter und Detektionsgitter, die über eine zusätzliche dc-Spannung zu regeln ist, die am Modulator anliegt. Man erhält mit der Zweistrahl-PMH ein relevantes phasensensitives Signal proportional zu s_1 bei der Grundfrequenz ω_m

$$s_1 = -D^2 E_m E_r 2P J_1(M) \cos \Delta\varphi \sin(\omega_m t) \quad (5.47a)$$

und ein relevantes phasensensitives Signal proportional zu s_2 bei $2\omega_m$

$$s_2 = -D^2 E_m E_r 2A J_2(M) \cos \Delta\varphi \cos(2\omega_m t) \quad (5.47b)$$

Die Gl.(5.47) gelten für $\Delta\varphi = 0$ oder ein geradzahliges Vielfaches von π . Bei der Anregung der oben genannten nichtlinearen Effekte existiert kein Amplitudengitter ($A = 0$), d.h. das Signal bei der zweiten Harmonischen der Grundfrequenz $s_2 = 0$. Aus den Gl.(5.47) wird deutlich, welche Rolle die dc-Phasendifferenz $\Delta\varphi$ spielt. Um eine exakte Messung von P zu gewährleisten – das bei einer Änderung des Brechungsindex auf Grund eines nichtlinearen Effekts in der Zeitskala des Experiments einen konstanten Wert bildet (stationärer Zustand) – muß $\Delta\varphi$ zum einen konstant und zum anderen ein geradzahliges Vielfaches von π sein, damit P mit positivem Vorzeichen oder ein ungeradzahliges Vielfaches von π sein, damit P mit negativem Vorzeichen gemessen werden kann. Um diese Bedingung zu erfüllen, ist eine Anordnung zur Phasenstabilisierung notwendig (PLL in Abb.5.9). Die Einstellung von $\Delta\varphi$ erfolgt über die dc-Spannung am EOM.

Mit der Untersuchung nichtlinearer optischer Phänomene eröffnet sich für die PMH-Methode ein neues, weites Anwendungsfeld, das den bisher bekannten cw-Gitterexperimenten nicht zugänglich war. Eine Weiterentwicklung der Methode sollte außerdem eine Bestimmung von Relaxationszeiten der nichtlinearen optischen Effekte erlauben /200/. Entsprechende Experimente sind in Vorbereitung und werden ausführlich von F. Hrebabetzky im Rahmen seiner Dissertation /201/ diskutiert.

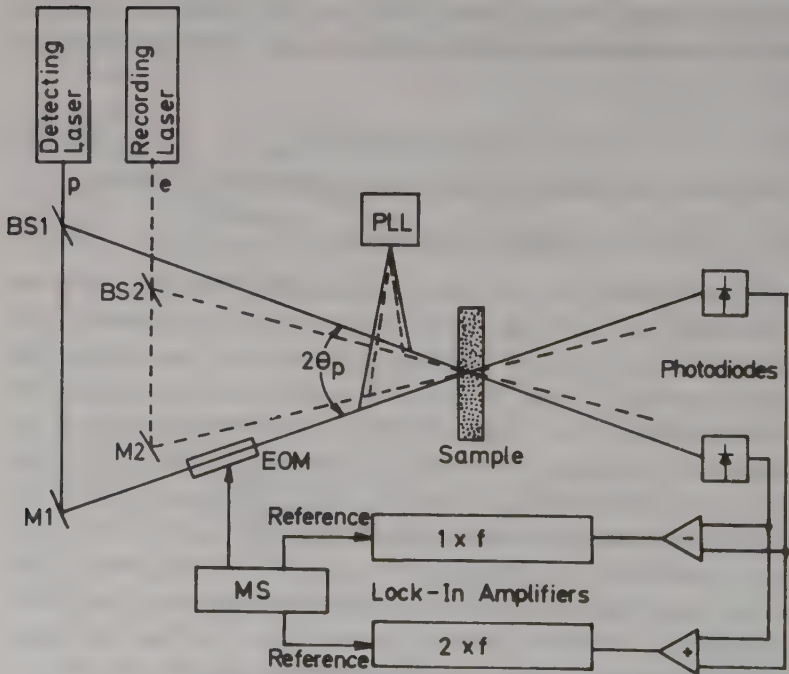


Abb.5.9 Experimentelle Anordnung zu einer Zwei-Gitter-PMH (PLL: Anordnung zur Phasenabstimmung)

5.8.3. PMH zum Studium der Elektron – Phononkopplung

Verwendet man in einer Anordnung wie in Abb.5.9 gezeigt statt eines cw-Lasers einen gepulsten Laser zur Anregung, dann kann ein transientes holographisches Gitter, das nur aus der Besetzung eines angeregten Zustandes resultiert, erzeugt und detektiert werden. Die phasensensitive Detektion bei λ_p ermöglicht es dabei bei genauer Kontrolle der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ Phasen- und Amplitudengitter voneinander getrennt zu beobachten (siehe die Gl.(5.47). Gelingt es, A als Folge einer gepulsten elektronischen Anregung zu messen, dann verspricht die Methode eine interessante Anwendungsmöglichkeit, nämlich einen direkten Zugriff auf die Elektron – Phononkopplung in einem System aus Gastmolekülen und Wirtsgitter /202 – 204/. Als Elektron – Phononkopplung bezeichnet man die Wechselwirkung zwischen den elektronischen Zuständen eines Gastmoleküls und den Gitterschwingungen (Phononen) des Wirts /202/. Die Phononen führen zu Fluktuationen der intermolekularen Abstände und veränderten Resonanzenergien der Moleküle. Direkte Messungen der Elektron – Phononkopplung unter realistischen Bedingungen gibt es kaum. Fayer et al. /84,115,205 – 207/ konnten zeigen, wie man in Flüssigkeiten und Festkörpern durch ein Gitterexperiment als Folge eines gepulst angeregten thermischen Gitters zwei gegenläufige akustische Phononen erzeugen kann. Die Ausbreitung der Phononen verursacht über die Elektron – Phononkopplung eine zeitlich oszillierende spektrale Verschiebung der elektronischen Zustände und somit eine zeitlich oszillierende räumliche Modulation des Absorptionskoeffizienten. In der Konsequenz sollte die Beugungsamplitude A Schwingungen ausführen, deren Messung einen direkten Zugriff auf die Elektron – Phononkopplung erlaubt. Nelson et al. /205/ glaubten bereits solche spektralen Verschiebungen durch ein phaseninsensitives transientes Gitterexperiment gemessen zu haben, als sie auf Grund späterer Ergebnisse /208/ herausfanden, daß ihre Signale aus den mit den Phononen verbundenen oszillierenden Dichteänderungen und den daraus resultierenden oszillierenden Brechungsindexänderungen entstehen. Eine Abschätzung ergab, daß bei einem phaseninsensitiven Gitterexperiment die Auswirkung der Dichteeffekte auf P die Auswirkung der spektralen Verschiebungen auf A immer dominieren werden. An dieser Stelle wird der entscheidende Vorteil der PMH – Methode deutlich, die es erlaubt, Phasen – und Amplitudengitter

voneinander getrennt zu beobachten, und der es deshalb möglich sein sollte, die spektralen Verschiebungen von den Brechungsindex-Effekten zu trennen und somit über A direkt die Elektron-Phononkopplung zu messen.

6. Tertiäre Nitrosoalkane als photoreaktive Komponente eines holographischen Aufzeichnungsmaterials mit Infrarotempfindlichkeit

6.1 Bisherige Untersuchungen zur Photochemie der C-Nitrosoverbindungen

Das Schema der Photoreaktion von C-Nitrosoverbindungen /187,188/ in Lösung /209–215/, in Gasphase /216,217/ und in Edelgasmatrizen bei tiefen Temperaturen /218,219/ ist in Abb.6.1 gezeigt. Vor allem primäre und sekundäre Nitrosoalkane dimerisieren spontan zu ihren cis- oder trans-Azoxy-Dimeren. Diese zerfallen ihrerseits photochemisch durch Belichtung mit UV-Licht oder thermisch aktiviert bei höheren Temperaturen in die monomeren Verbindungen. Monomere C-Nitrosoverbindungen gehören zu den wenigen Verbindungsklassen, die ein Absorptionsmaximum zwischen 600 und 700 nm aufweisen /187,188/, also im NIR Bereich absorbieren. Dieses Maximum läßt sich durch elektronenziehende Substituenten /220/ oder durch Konjugation, wie zum Beispiel in Nitrosoethylen /221/ oder in Nitrosobenzol /187,188/ zu längeren Wellenlängen hin verschieben.

Das wenig intensive langwellige Absorptionsmaximum ($\epsilon \approx 1-20$ l/mol cm) wird einem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff zugeschrieben /187,188/. Die Nitrosoverbindungen besitzen ein zweites Absorptionsmaximum bei ungefähr 280 nm ($\epsilon \approx 100$ l/mol cm) aus einem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang des einsamen Elektronenpaares am Sauerstoff und eine sehr intensive dritte Bande bei ungefähr 220 nm ($\epsilon \approx 5000$ l/mol cm) aus einem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang der NO-Gruppe /187,188/.

Alle C-Nitrosoverbindungen sind photochemisch instabil. Bei aromatischen Nitrosoverbindungen kann neben der Photolyse zu Alkyl- und NO-Radikal, auch eine Photooxidation zur Nitroverbindung auftreten /222/, wenn Sauerstoff zur Verfügung steht. Dies ist aus Abb.6.1. ersichtlich. Beide Reaktionen wurden in flüssiger Lösung und in der Gasphase jedoch nur dann beobachtet, wenn eine Anregung in die zweite Absorptionsbande im UV vorausging.

Nitrosoalkane dagegen zeigen auch bei Anregung im Roten eine photochemische Reaktion /187,188,209–218/. Primäre und sekundäre Nitrosoalkane tautomerisieren bereits bei Raumtemperatur leicht zu den

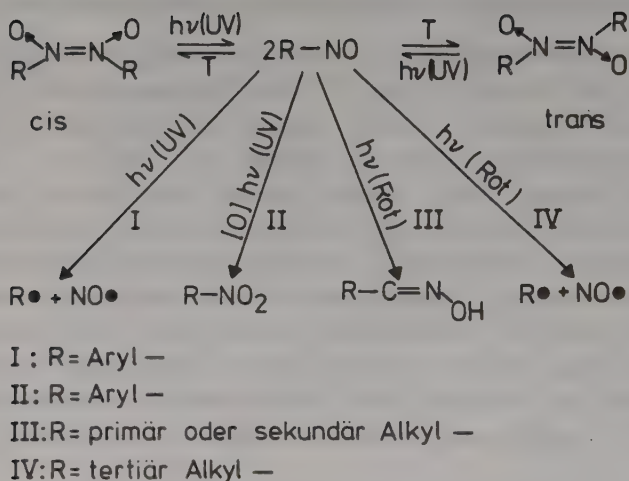
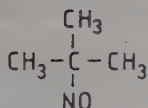
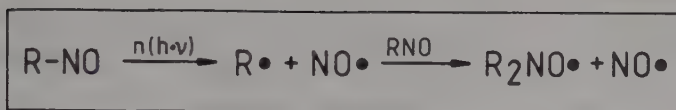


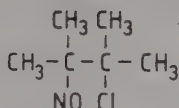
Abb.6.1 Schema der Photoreaktionen aromatischer und aliphatischer C – Nitrosoverbindungen in Gasphase und Lösung

entsprechenden Oximen. Diese Reaktion wird unter Lichteinwirkung außerordentlich beschleunigt. Tertiäre Nitrosoalkane (RNO) sind bei Raumtemperatur relativ stabil und zerfallen bei Beleuchtung zum Alkyl – und NO – Radikal. In flüssiger Lösung reagieren die Radikale dann mit einem unzerstörten RNO Molekül weiter zu langlebigen Dialkylnitroxid – Radikalen, die man leicht mit Hilfe der ESR Spektroskopie beobachten kann /223,224/ (siehe Abb. 6.2). Auf Grund dieser "Selbstabfangreaktion" findet man bei der Photoreaktion der RNO in flüssiger Lösung häufig Quantenausbeuten $\Phi > 1$. Die Tendenz zur Bildung stabiler Nitroxidradikale nutzt man bei der Verwendung der RNO als Spintrap Reagenzien aus /225,226/.

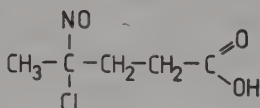
Wegen ihrer langwelligen Absorptionsbande und ihrer photochemischen



MNP



TENC



NCPA

Abb.6.2 Die photochemische Reaktion von tertiären Nitrosoalkanen in flüssiger Lösung und die Strukturformeln der untersuchten Verbindungen

Aktivität im NIR wurden die tertiären Nitrosoalkane als photoreaktive Komponente eines NIR-empfindlichen Materials zur holographischen Aufzeichnung ausgewählt. Ihre Photochemie in einer festen polymeren Matrix, die sich durchaus von der Photochemie in flüssiger Lösung und der Gasphase unterscheiden kann, wurde einer detaillierten Untersuchung unterworfen. Zum zweiten wurde erstmalig die PMH-Methode eingesetzt, um den Gitterbildungsmechanismus genau zu studieren. Zusätzlich wurden wellenlängenabhängige PIH-Experimente durchgeführt, um die Ergebnisse der PMH zu überprüfen.

6.2. Experimente zur Untersuchung und Charakterisierung einer neuen Klasse von Photopolymeren aus Nitrosoverbindungen in Poly(alkyl- α -cyanoacrylaten)

Zur Untersuchung und Charakterisierung der Nitrosoverbindungen im Hinblick auf ein neues photopolymeres Material zur holographischen Aufzeichnung empfahlen sich die folgenden Untersuchungsmethoden. Mittels Absorptions (AS)- und Transmissionsspektroskopie (TS) sollten die spezifischen Parameter der Photoreaktion festgestellt werden. PIH-Experimente wurden durchgeführt, um so weit als möglich den Gitterbildungsmechanismus zu untersuchen und die holographischen Materialdaten zu ermitteln. Der Vergleich der Ergebnisse aus den PMH-Experimenten mit denen aus PIH, AS und TS sollten die theoretischen Ableitungen in Kap.5 bestätigen. Ferner konnte nur mittels PMH der Gitterbildungsmechanismus einschließlich der dabei auftretenden Dichteänderungen genau bestimmt werden.

6.2.1 Auswahl und Herstellung der Proben

Es wurden drei tertiäre Nitrosoalkane (RNO) untersucht, 2-Methyl-2-Nitrosopropan (MNP), tetra-Methyl-Ethylen-Nitosochlorid (TENC) und 4-Nitroso-4-Chloro-Valeriansäure (NCPA) (siehe Abb.6.2). Die Nitrosoverbindungen wurden in monomerem Ethyl- α -Cyanoacrylat ((m-EtCac) und Methyl- α -Cyanoacrylat (m-MeCac) in Konzentrationen zwischen 0.1 mol/l und 2.0 mol/l gelöst. Die mit den RNO versetzten Monomere wurden dann zwischen zwei Objektträger aus Glas oder Quarz gepreßt. Induziert nach einem anionischen Mechanismus [111] durch Wassermoleküle oder OH-Gruppen an der Oberfläche der Objektträger setzte eine rasche Polymerisation ein. Nach 36 Stunden für m-EtCac und 28 Stunden für m-MeCac entstanden dünne transparente Filme unterschiedlicher Dicke (je nach verwendeten Abstandshaltern), die sehr gute optische Qualität aufwiesen.

Reines m-EtCac und m-MeCac wurden von der Fa. Schering AG bezogen. MNP wurde von der Fa. Aldrich geliefert. Die Nitrosoverbindungen TENC und NCPA wurden nach Vorschrift in Referenz [227] bzw. [214] hergestellt. NCPA wurde vor der Verwendung aus Hexan (Uvasol)

umkristallisiert, die übrigen Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Monomere Nitrosoverbindungen zeigen eine Reihe charakteristischer Eigenschaften, die bei ihrer Verwendung zur Konzeption eines Photopolymers berücksichtigt werden sollten. Sie stehen häufig im Gleichgewicht mit ihren Azoxy-Dimeren RNR /212/. MNP liegt im festen Zustand vollständig dimerisiert vor. Bei TENC und NCPA dagegen kann man bereits aus der tiefblauen Farbe der Kristalle ersehen, daß das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der monomeren Verbindungen liegt. In Lösung bei Verwendung mäßiger Konzentrationen sind alle vier Nitrosoverbindungen monomer. Das wurde durch Messungen der Extinktionskoeffizienten als Funktion der Konzentration bestätigt (siehe Abschnitt 6.3.1).

Ferner haben monomere kristalline Nitrosoverbindungen einen sehr hohen Dampfdruck /227/, sind leicht oxidierbar und lichtempfindlich. Aus diesem Grund sollten die Verbindungen unter Lichtausschluß in einem Schlenkcolben unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt werden. Die mit RNO dotierten Polymerfilme sollten zwischen den Objektträgern belassen werden, die ihrerseits mit Teflonband am Rand verschlossen werden sollten. Andernfalls verdampft RNO aus dem Polymerfilm. Dies führt dazu, daß die Konzentration an RNO während eines Experiments nicht konstant bleibt. Außerdem sollten C-Nitrosoverbindungen generell mit Vorsicht gehandhabt werden, da der Verdacht besteht, daß sie mutagen und cancerogen sind /228/. Eine hohe Arbeitsplatzkonzentration sollte in jedem Fall vermieden werden.

Poly(alkyl- α -cyanoacrylate) (p-Alkyl-CAC) sind als Matrix für die RNO vorzüglich geeignet, da sie auf Grund ihrer schnellen Polymerisation bei Raumtemperatur die RNO Moleküle im Polymer einschließen. Der Versuch die RNO mit Hilfe der Casting-Methode (siehe Abschnitt 4.3) in eine polymere Matrix einzulagern zeigte keinen Erfolg. Dazu wurden die RNO zusammen mit dem fertigen Polymer in einem Lösungsmittel gelöst (siehe Kap.4.3). Während das Lösungsmittel unter atmosphärischen Bedingungen verdunstete, sublimierte auch die RNO-Verbindung aus der Lösung.

Ähnliche Schwierigkeiten entstanden bei dem Versuch die RNO-Ver-

bindungen in monomerem Methyl-Methacrylat zu lösen und das so dotierte Monomer thermisch (radikalisch) zu polymerisieren. Da die Polymerisation unter üblichen Bedingungen mindestens 50°C erfordert und die Polymerisationsküvetten normalerweise nicht vollständig abgeschlossen werden können, war auch hier nicht zu verhindern, daß das RNO während der Polymerisation zum größten Teil aus der Küvette verdunstete.

6.2.2. Absorptions (AS)– und Transmissionsspektroskopie (TS)

6.2.2.1. Experimentelle Anordnung

Alle Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrophotometer (Modell Perkin Elmer 330) aufgenommen. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde eine experimentelle Anordnung, wie in Abb.4.13 schematisch dargestellt, verwendet. Ein optischer Durchflußkryostat (Oxford CF 204) wurde im Spektrophotometer angebracht und mit flüssigem Helium oder flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Probe befand sich drehbar angebracht im Kryostaten. Die Anregung zur Photochemie erfolgte bei Temperaturen zwischen 10 K und 300 K mit einem durchstimmbaren cw-Farbstoff-Ringlaser (Coherent CR 699-O2), der von der 648 nm-Linie des Kryptonlasers (Coherent Innova 100 K 3) gepumpt wurde. Die Bandbreite des Farbstofflasers betrug ungefähr 40 GHz (≈ 0.05 nm), da er ohne Etalon nur mit Birefringentfilter betrieben wurde. Aus den absorptionsspektroskopisch ermittelten Reaktionsraten als Funktion der Temperatur konnte die Aktivierungsenergie der Photoreaktion ermittelt werden.

Zur Messung der Quantenausbeuten der Photoreaktion der RNO wurde die Intensität eines durch die Probe transmittierten Laserstrahls aufgezeichnet. Dies geschah mit Hilfe eines Lichtchoppers, einer Photodiode (UDT PIN 10 D/UV) und eines Lock-In-Verstärkers (Ithaco 393 A). Die Transmissionsspektroskopie (TS) liefert genauere Ergebnisse als die früher benutzte Absorptionsspektroskopie (AS), bei der die photochemische Quantenausbeute aus der Ab- oder Zunahme von Absorptionsbanden im Spektrum bestimmt wurde [28–30]. Während des TS-Experiments wird die Probe im Gegensatz zum AS-Experiment nicht bewegt, d.h. beleuchtete und ausgelesene Stelle auf der Probe sind mit Sicherheit identisch. Dies ist für eine genaue Berechnung der Quantenausbeute von Vorteil.

6.2.2.2 Die Bestimmung photochemischer Quantenausbeuten aus der TS

Wie bei der quantitativen Auswertung des PMH-Experiments (siehe Kap. 5.2.1) und des PIH-Experiments (siehe Kap.3.1.3) spielt auch für die Bestimmung der photochemischen Quantenausbeute aus dem TS-Experiment der Einfluß des endlichen Laserstrahldurchmessers eine wesentliche Rolle. Für einen gaußförmigen Verlauf der Intensität des Laserstrahls (siehe Gl.(3.8)) werden Reaktionsrate, und als Folge davon, auch die Eduktkonzentration $c_E(t)$ und die Produktkonzentration $c_P(t)$ ortsabhängig. Ein Maß für die Absorption eines Stoffes ist die optische Dichte OD /11,89/.

$$OD = \lg(I_0/I) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (6.1)$$

In Gl.(6.1) ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichts, I die Intensität des transmittierten Lichts und ϵ und c sind Extinktionskoeffizient und Konzentration des absorbierenden Stoffes. Während einer Reaktion $E \rightarrow P$ setzt sich die optische Dichte aus den einzelnen Beiträgen von Edukt (Index E) und Produkt (Index P) zusammen.

$$OD(r,t) = \epsilon_E c_E(r,t) \cdot d + \epsilon_P c_P(r,t) \cdot d \quad (6.2)$$

Nach dem Lambert Beer'schen Gesetz /10/ gilt für die durch eine absorbierende Probe transmittierte Lichtintensität

$$I(r,t) = I(r,0) \cdot 10^{-OD(r,t)} \quad (6.3a)$$

und mit Gl.(3.9)

$$I(r,t) = (2F/\pi w^2) \exp(-2r^2/w^2) \cdot 10^{-OD(r,t)} \quad (6.3b)$$

Vorausgesetzt der Radius des Photodetektors ist größer als der Strahlradius w , erhält man den resultierenden Photostrom $i(t)$ durch Integration entsprechend Gl.(5.8). Mit den Gl.(6.2),(3.19) und (3.20) findet man für geringen Reaktionsumsatz ($kt \ll 1$) in guter Näherung

$$i(t) = I_0 \cdot 10^{-OD(0)} \cdot \sigma \cdot F \cdot (1 + 1.15 \Delta OD_{\max} \cdot k \cdot t) \quad (6.4)$$

In Gl.(6.4) ist $\Delta OD_{\max}$ die Differenz zwischen der optischen Dichte des Edukts zu Beginn der Photoreaktion $OD(0)$ und der optischen Dichte des Produkts am Ende der Photoreaktion $OD(\infty)$. Für das zu messende Spannungssignal $U(t)$ gilt dann

$$U(t) = U(0) [1 + 1.15 \Delta OD_{\max} k t] \quad (6.5a)$$

mit

$$U(0) = R \sigma F 10^{-OD(0)} \quad (6.5b)$$

Aus der Steigung der Geraden $U(t)$ läßt sich die Reaktionsrate k ermitteln (siehe Gl.(6.5a), die entsprechend Gl.(3.24) die Quantenausbeute der Reaktion enthält.

6.2.3 Die PIH- Experimente

Die PIH-Messungen wurden mit einem Aufbau durchgeführt, wie er in Abb.3.8 gezeigt ist. Dabei handelt es sich um die Konfiguration des Experiments, bei der Schreiben und Auslesen des Gitters bei derselben Wellenlänge erfolgt. Es wurden ein Kryptonlaser (Coherent Innova 100 K3), ein Kryptonlaser gepumpter Farbstoff-Ringlaser (Coherent CR 699-O2) ein HeNe Laser (NEC GLG 5700/S 5702) und ein GaAlAs-Laser (Hitachi HL 7801 E) verwendet, um die Wellenlänge zwischen 530 nm und 799 nm zu variieren. Referenz- und Objektstrahl hatten dieselbe Intensität, um ein Kontrastverhältnis $V=1$ zu gewährleisten. Die $1/e$ Intensitätsradien lagen zwischen 1 mm und 70 μm , und die eingeschriebenen Gitterperioden Λ variierten zwischen 0.75 μm und 4.3 μm .

6.2.4 Die PMH- Experimente

Das PMH-Experiment ist in Abb.5.4 dargestellt. Zum Einschreiben und Auslesen des holographischen Gitters wurde der Kryptonlaser mit einem "intracavity" Etalon (Kohärenzlänge > 2.0 m) und der HeNe Laser (Kohärenzlänge ≈ 0.05 m) benutzt. Die Experimente wurden in derselben Art und Weise durchgeführt, wie in Kap. 5.6 beschrieben.

6.3 Die Photolyse von C-Nitrosoverbindungen in einer Matrix aus Poly(alkyl- α -cyanoacrylat)

Um die Eignung der C-Nitrosoverbindungen als photoreaktive Komponente eines holographischen Aufzeichnungsmaterials zu untersuchen, wurden drei Vertreter der tertiären Nitrosoalkane (RNO), nämlich MNP, TENC und NCPA

gewählt (siehe Abb.6.2).

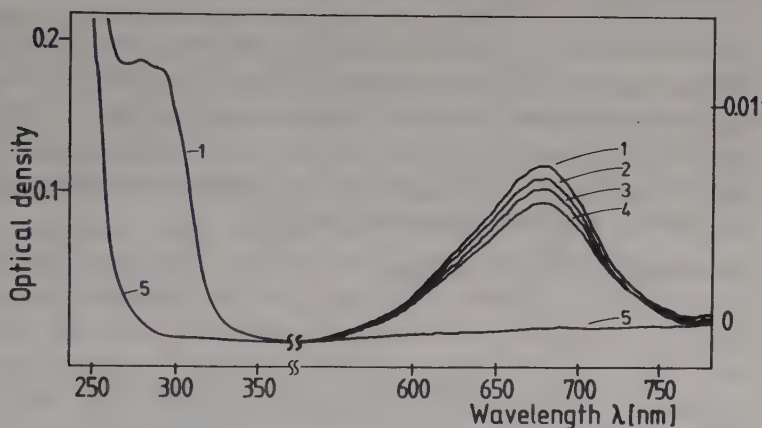


Abb.6.3 Die absorptionsspektroskopisch verfolgte Photoreaktion von MNP in p-EtCac bei Raumtemperatur (Spektren von MNP (1), nach aufeinanderfolgender Beleuchtung bei $\lambda = 752 \text{ nm}$ mit $I = 1.05 \text{ W/cm}^2$ (2 - 4) und nach der vollständigen Reaktion (5)

In Abb.6.3 ist die absorptionsspektroskopisch verfolgte Reaktion von MNP in p-EtCac dargestellt. MNP zeigt wie die anderen drei RNO-Verbindungen auch in polymerer Matrix eine Absorptionsbande im NIR. Strahlt man sichtbares oder NIR-Licht bis zu 799 nm auf die Probe, so findet bei den tertiären Nitrosoalkanen MNP, TENC und NCPA eine photochemische Reaktion statt, die zum Verschwinden der NIR Absorptionsbande und bei MNP und TENC auch zum Verschwinden der zweiten Absorptionsbande im UV bei 280 nm führt.

6.3.1. Das Dimerisierungsverhalten der Nitroverbindungen

Viele RNO stehen im festen Zustand und in geringerem Maß in Lösung im Gleichgewicht mit ihren Azoxy-Dimeren RNNR [212]. In diesem Fall wird der Extinktionskoeffizient des langwelligeren Absorptionsmaximums – das bei der Dimerisierung verschwindet – abhängig von Temperatur und Konzentration $c_E(0)$. ($c_E(0)$ bezieht sich auf die monomere Verbindung). Nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz gilt [229]

$$1/\varepsilon = (1/2)\{\varepsilon_0 [1 + (1 + 8c_E(0)/K_D)^{1/2}]\} \quad (6.6)$$

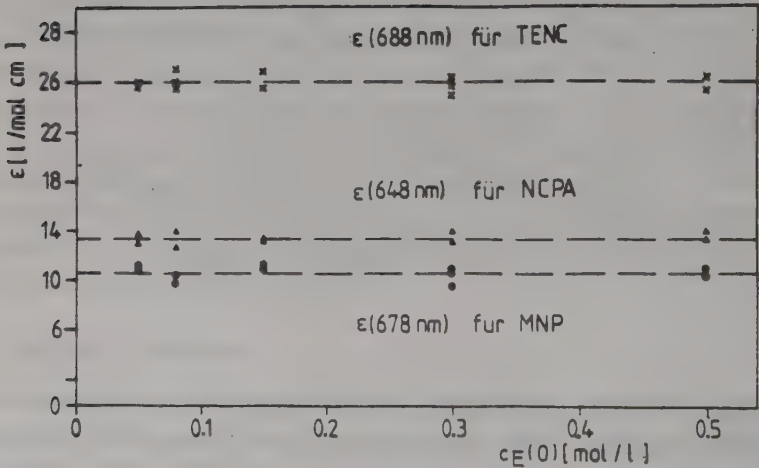


Abb. 6.4 Die Extinktionskoeffizienten des Absorptionsmaximums der Verbindungen MNP, TENC und NCPA in p-EtCac als Funktion der Konzentration $c_E(0)$

In Gl.(6.6) ist ε_0 der Extinktionskoeffizient des Monomers und K_D die

Gleichgewichtskonstante des Monomer $\rightleftharpoons$ Dimer Gleichgewichts. Aus Abb.6.4 erkennt man, daß die Extinktionskoeffizienten des langwelligen Absorptionsmaximums aller drei Verbindungen MNP, TENC und NCPA in dem beobachteten Konzentrationsbereich nicht Gl.(6.6) folgen, sondern unabhängig von der Konzentration sind. Für MNP, das als einzige der drei RNO im festen Zustand vollkommen dimerisiert vorliegt, findet man bei extrem hohen Konzentrationen ($>0,8$ mol/l) auch in Lösung in der polymeren Matrix eine wachsende Dimerisierung. Im Absorptionsspektrum von MNP entsteht dann eine starke Bande bei 290 nm ($\epsilon \approx 4000$ l/Mol cm), die auf einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang der $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}\text{N}$ -Gruppe zurückgeführt wird /212/ (siehe Abb.6.5). Strahlt man sichtbares oder NIR-Licht in die langwellige Absorptionsbande des MNP Monomer $\rightleftharpoons$ Dimer Gleichgewichts ein, so findet nach wie vor die Photoreaktion des Monomers statt, das seinerseits aus dem Dimer nachgebildet wird. Wie sich aus dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz leicht ableiten läßt, sollte die Dimerkonzentration c_D unterproportional zur Zeit und die Monomerkonzentration c_M überproportional zur Zeit abnehmen, vorausgesetzt Monomer und Dimer befinden sich immer im Gleichgewicht.

$$c(t) = c_M(t) + 2c_D(t) \quad (6.7a)$$

$$c_M = 2 c(0) (1 - kt) / \{1 + [1 + 8c(0)/K_C(1 - kt)]^{1/2}\} \quad (6.7b)$$

$$c_D = c(0) (1 - kt) (1/2 - 1/\{1 + [1 + 8c(0)(1 - kt)/K_C]^{1/2}\}) \quad (6.7c)$$

Tatsächlich findet man das mit den Gl.(6.7) beschriebene Verhalten bei der absorptionsspektroskopisch verfolgten Reaktion des Dimer $\rightleftharpoons$ Monomer Gleichgewichts von MNP (siehe Abb.6.5), solange man mit mäßigen Lichtintensitäten einstrahlt und damit die oben genannte Gleichgewichtsbedingung einhält. Für eine Verwendung von MNP als Photoinitiator in einem holographischen Aufzeichnungsmaterial stellt also die Dimerisierung kein Hindernis dar. Die Dimermoleküle bilden im Gegenteil eine Art Reservoir, aus dem immer neuer Photoinitiator nachgebildet werden kann.

6.3.2. Aktivierungsenergien und Quantenausbeuten der Photolyse

Die Absorptionsspektren der RNO in p-Alkyl-CAC zeigen bei 10 K eine Verschmälerung der NIR-Absorptionsbande mit deutlich hervortretender

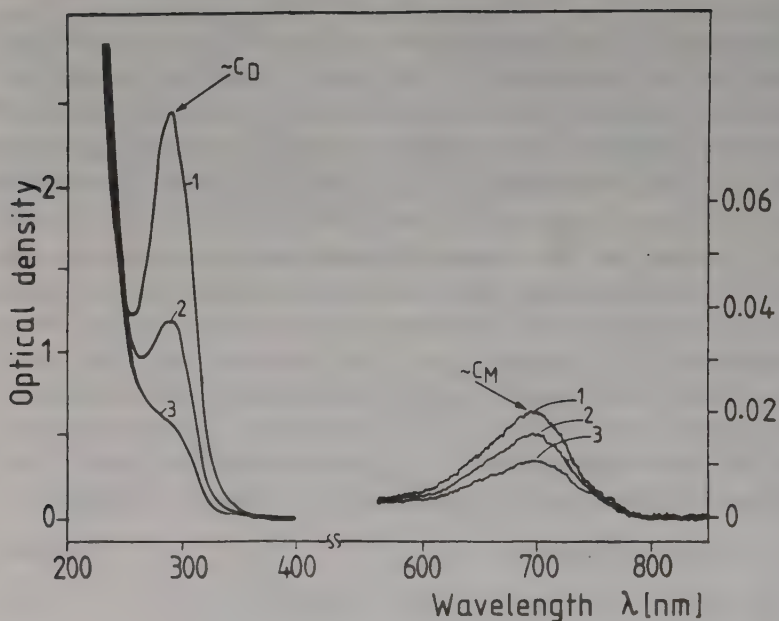


Abb.6.5 Die absorptionspektroskopisch verfolgte Photoreaktion des Dimer $\leftrightarrow$ Monomer Gleichgewichts von MNP in p-EtCAc ($c_E(0) = 2.0 \text{ Mol/l}$) (1) vor der Belichtung, (2-3) nach jeweils 10 sec Belichtung mit $I = 1.3 \text{ W/cm}^2$ bei $\lambda = 633 \text{ nm}$

Schwingungsstruktur (vergleiche die Abb.6.6 und 6.3). Dies deutet auf eine inhomogene Verbreiterung des Übergangs in der glasigen Matrix bei tiefen Temperaturen hin [14]. Aus diesem Grund schien es sinnvoll zu überprüfen, ob die Verbindungsklasse der RNO auch im Hinblick auf spektrale

Lochbrenn-Speichermaterialien Verwendung finden könnte. Die Anregung zur Lochbildung erfolgte mit Laserlicht bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 600 und 700 nm bei 10 K. Es konnten jedoch keine spektralen Löcher in die NIR-Bande der RNO gebrannt werden. Die photochemische Reaktion der RNO in p-Alkyl-CAC) wurde erst ab 100 K beobachtet. Bei dieser Temperatur ist die NIR-Absorptionsbande bereits homogen verbreitert, d.h. die Photoreaktion führt dazu, daß die gesamte Absorptionsbande abnimmt (siehe Abb.6.3).

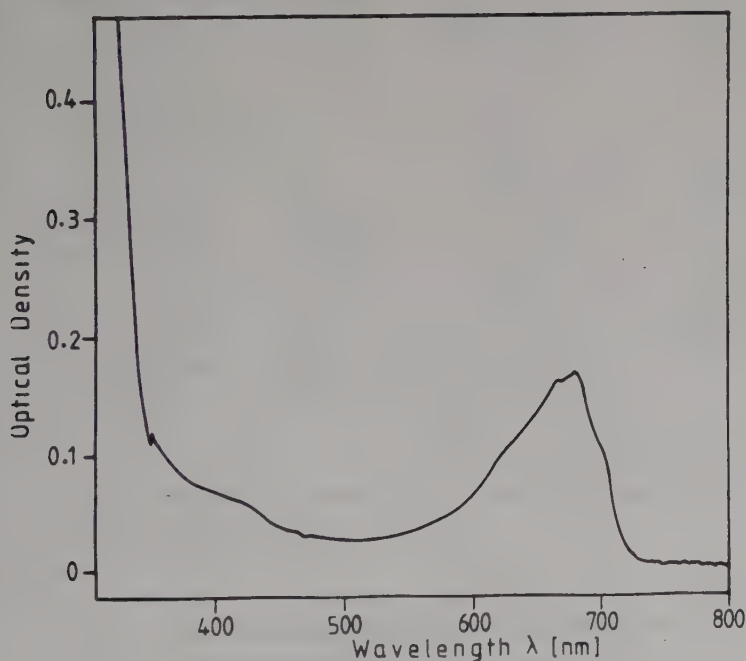


Abb.6.6 Absorptionsspektrum von MNP in p-EtCAC bei 10 K

Von 100 K an aufwärts wurde die Geschwindigkeitskonstante der

Photoreaktion k bei verschiedenen Temperaturen für alle drei RNO in p -EtCac und p -MeCac mit Hilfe von Absorptionsspektren (wie in Abb.6.3) bestimmt. Es gilt

$$k = [OD(t) - OD(0)] / \{ [OD(\infty) - OD(0)] t \} \quad (6.8)$$

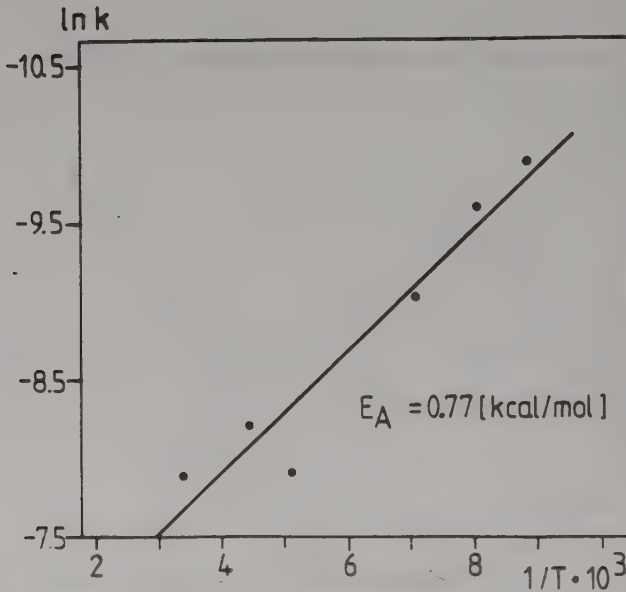


Abb.6.7 Arrhenius Plot der Geschwindigkeitskonstante der Photoreaktion von MNP in p -EtCac gegen die Temperatur

k ist als Funktion der Temperatur für MNP in p -EtCac als Arrheniusplot $\ln k$ gegen $1/T$ in Abb.6.7 dargestellt. Die aus der Steigung ermittelte Aktivierungsenergie ist zusammen mit den Aktivierungsenergien der übrigen RNO in den zwei verschiedenen polymeren Matrizen in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Photoreaktion der RNO zeigt in der polymeren Matrix

Tabelle 6.1

Wellenlänge der Absorptionsmaxima λ_0 , Aktivierungsenergien E_A und Quantenausbeuten der Photolyse ϕ_{TS} (aus TS-Messungen) bzw. ϕ_{PMH} (aus PMH-Messungen) für die Systeme RNO/p-Alkyl-Cac. (ϕ^* ist die Quantenausbeute der Photoreaktion der RNO in flüssiger Lösung aus der Literatur).

a): Quantenausbeute der Photolyse von TENC in Methanol 215

b): " " " NCPA " " 214

	λ_0 [nm]	E_A $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$	ϕ_{TS}	ϕ_{PMH}	ϕ^*
MNP/p-(EtCac)	678	0.77	$(1.12 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$	$(1.03 \pm 0.26) \cdot 10^{-2}$	
TENC/p-(EtCac)	688	0.70	$(7.00 \pm 2.30) \cdot 10^{-2}$	$(8.08 \pm 2.26) \cdot 10^{-2}$	1.94 a)
NCPA/p-(EtCac)	648	0.83	$(8.91 \pm 3.52) \cdot 10^{-3}$	$(7.94 \pm 1.35) \cdot 10^{-3}$	1.05 b)
MNP/p-(MeCac)	678	1.55	$(4.67 \pm 0.70) \cdot 10^{-3}$	$(5.30 \pm 1.13) \cdot 10^{-3}$	
TENC/p-(MeCac)	688	1.42	$(2.64 \pm 0.32) \cdot 10^{-2}$	$(2.20 \pm 0.45) \cdot 10^{-2}$	
NCPA/p-(MeCac)	648	1.38	$(2.83 \pm 0.78) \cdot 10^{-3}$	$(3.35 \pm 0.71) \cdot 10^{-3}$	

unabhängig vom spezifischen RNO sehr ähnliche Aktivierungsenergien, die jedoch stark von der verwendeten Matrix abhängen. In der Matrix p-MeCac mit einer höheren Glas temperatur $T_g = 177^\circ\text{C}$ ist die Aktivierungsenergie etwa um einen Faktor zwei größer als in der Matrix p-EtCac mit einer Glas temperatur $T_g = 115^\circ\text{C}$. Da eine höhere Glas temperatur bei Polymeren im Regelfall mit einem festeren Netzwerk verbunden ist /111/, erscheint es durchaus als sinnvoll, daß die Photoreaktion der RNO bzw. die Weiterreaktion der primär gebildeten Radikale mit der Matrix – oder in geringerem Maß miteinander – durch die Beweglichkeit der Polymerketten kontrolliert wird. Auch in flüssiger Lösung fand man eine Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Viskosität des Lösungsmittels /210,215/.

Die Quantenausbeuten der Photoreaktion der RNO wurden zum einen mit der Transmissionsspektroskopie (TS), wie in Kap. 6.1.2 beschrieben, und zum anderen aus den Messungen von A mit Hilfe der PMH-Methode (siehe Kap.5.2.2, Gl.(5.13b)) bestimmt. Die Werte sind einander in Tabelle 6.1 gegenübergestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Quantenausbeuten der Photoreaktion der RNO in polymerer Matrix sind deutlich kleiner als in flüssiger Lösung /210,215/. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit der geringeren Beweglichkeit der Reaktionspartner in der festen Matrix zuzuschreiben. In der Folge ist die Rekombinationsrate der photolytisch primär gebildeten Radikale höher. Entsprechend den Aktivierungsenergien sind die Quantenausbeuten der Reaktion in p-EtCac höher als in p-MeCac. Schon in früheren Untersuchungen zur Photopolymerisation in p-Alkyl-Cac mit Restmonomergehalt (siehe Kap.4.2) und der Photoreaktion von Benzophenon in verschiedenen polymeren Alkyl-Acrylaten /86/ wurde beobachtet, daß die photochemische Quantenausbeute eine Funktion der Glas temperatur der polymeren Matrix sein kann und auf eine durch die Matrix kontrollierte Beweglichkeit der Reaktionspartner zurückgeführt werden kann.

6.3.3. Der Mechanismus der Reaktion

Der Mechanismus der Photoreaktion der RNO wurde mittels der PIH-Methode untersucht. Dazu wurden PIH-Gitterwachstumskurven bei verschiedenen Anregungsintensitäten bei einer Anregungswellenlänge von

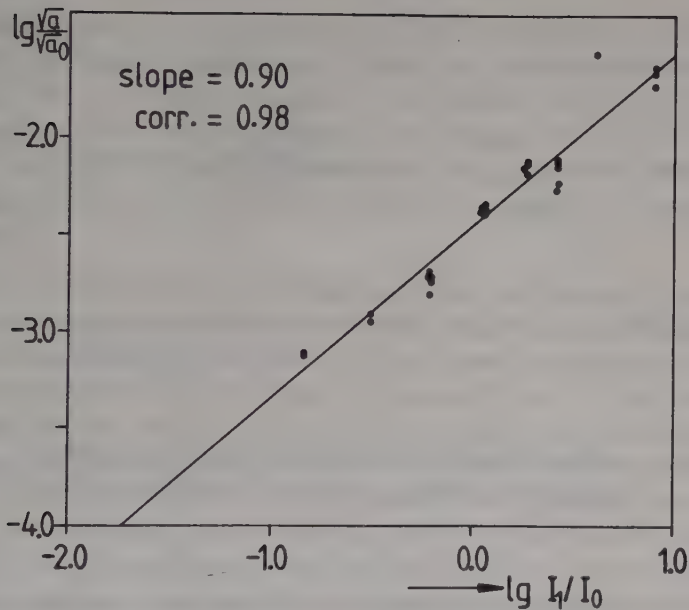


Abb.6.8 Logarithmische Auftragung von $\sqrt{a}$ gegen die Anregungsintensität I_1 für MNP/p-EtCac ($\lambda = 752 \text{ nm}$, $\sqrt{a_0} = 1 \text{ sec}^{-1}$, $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

752 nm und bei einer Anregungswellenlänge von 799 nm aufgenommen. Nach Gl.(3.48b) sollte eine logarithmische Auftragung der Steigung der Gitterwachstumskurven $\sqrt{a}$ gegen die Intensität I_1 eine Gerade bilden mit der Zahl der mechanistisch notwendigen Photonen als Steigung. In Abb.6.8 ist eine solche Auftragung für MNP in p-EtCac dargestellt. Die Gerade hat eine Steigung von eins entsprechend einem Ein-Photonen Mechanismus. Auch für die beiden übrigen RNO-Verbindungen TENC und NCPA wurde

auf dieselbe Weise ein Ein-Photonen Mechanismus gefunden.

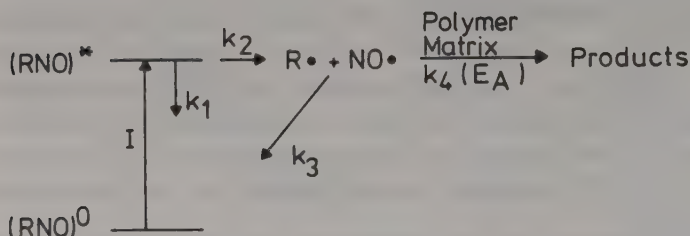


Abb.6.9 Vorgeschlagenes Schema der Photoreaktion der tertiären Nitrosoalkane (RNO) in polymerer Cyanoacrylat-Matrix

Abb.6.9 zeigt ein plausibles Schema für die Reaktion der RNO in der polymeren Matrix. Nach der Absorption eines Photons im NIR erfolgt eine homolytische Dissoziation des RNO-Moleküls mit der Rate k_2 vom angeregten Zustand aus (S_1 oder T_1). Es entstehen ein Alkyl- und ein NO-Radikal. Die beiden Radikale können einerseits mit der Rate k_3 im Lösungsmittelkäfig rekombinieren und andererseits mit einer Rate k_4 mit der Matrix reagieren. Eine Reaktion der Radikale miteinander (außer Rekombination) oder mit noch nicht umgesetztem RNO, wie in flüssiger Lösung /210,215/, sollte in fester Matrix auf Grund der geringen Beweglichkeit der Reaktionspartner keine Rolle spielen. Aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergien und der Quantenausbeuten von der Glastemperatur der polymeren Matrix läßt sich schließen, daß die Reaktion der Radikale mit der Matrix und nicht die Bildung der Radikale den kinetisch kontrollierten Schritt darstellt. Andernfalls hätte man eine Energiebarriere auf der Hyperfläche des angeregten Zustands der RNO vorliegen und die Aktivierungsenergie der Photoreaktion wäre sicher nicht bei allen drei RNO (in einer Matrix) gleich.

6.4. Der Gitterbildungsmechanismus

6.4.1. Wellenlängenabhängige Detektion des Gitterwachstums mit der PIH

Nach den Gl.(3.34) und (3.33) läßt sich die photochemisch erzeugte Änderung der molaren Refraktion als Funktion der Detektionswellenlänge, $\Delta R_{PC}(\lambda)$ aus den Absorptionsspektren von Produkt und Edukt der Photoreaktion errechnen. Die resultierende Modulationsamplitude des Brechungsindex n_1^{PC} ist direkt proportional zu $\Delta R_{PC}(\lambda)$. Sie ist für die vollständige Phototransformation von 0,3 mol/l MNP in p-EtCac in Abb.6.10 dargestellt.

Aus den Absorptionsspektren von Produkt und Edukt der Reaktion läßt sich auch die Modulationsamplitude des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Detektionswellenlänge $a_1(\lambda)$ bestimmen. Sie ist für die Phototransformation von 0.3 mol/l MNP in p-EtCac in Abb.6.11 dargestellt. Aus $n_1(\lambda)$ und $a_1(\lambda)$ kann man nach den Gl.(3.16), (3.35), (3.39) und (3.47) die zu erwartenden Steigungen $\sqrt{a}$ der Hologrammwachstumskurven als Funktion der Wellenlänge berechnen und mit den experimentellen Werten vergleichen. Wie in Kap.4.2.4 beschrieben, lassen sich aus der wellenlängenabhängigen Detektion des Gitterwachstums Rückschlüsse auf den Gitterbildungsmechanismus ziehen. In Kap.4.2.4 wurde diese wellenlängenabhängige Detektion in einem Experiment mit unterschiedlicher Anregungs- und Detektionswellenlänge durchgeführt. Dies war notwendig, da ein 2P4N Material untersucht wurde, bei dem die Extinktionskoeffizienten des Zwischenzustands E_2 unbekannt waren. Für ein Ein-Photonen Material, wie es die RNO/p-Alkyl-Cac Systeme bilden, empfiehlt es sich jedoch die einfachere Konfiguration des Gitterexperiments (siehe Abb. 3.8) mit gleicher Anregungs- und Detektionswellenlänge einzusetzen. Für ein solches Experiment definiert man am besten eine normalisierte Beugungseffizienz $\gamma(\lambda)$ als Maß für die Steigung $\sqrt{a}(\lambda)$ der Gitterwachstumskurven

$$\gamma(\lambda) = \sqrt{a}(\lambda) / \epsilon_E c_E(0) d l$$

$$\gamma(\lambda) = 2303 (g)^{-1/2} \Phi D(\lambda) \times$$

$$\times \{ [\pi / \lambda \cos \theta] Q \Delta R_{eff}(\lambda) \}^2 + (2.303 \Delta \epsilon / 4 \cos \theta)^2 \} \quad (6.9)$$

Unter der Annahme $\Delta R_{eff} = \Delta R_{PC}$, d. h. die Photoreaktion wird nicht von

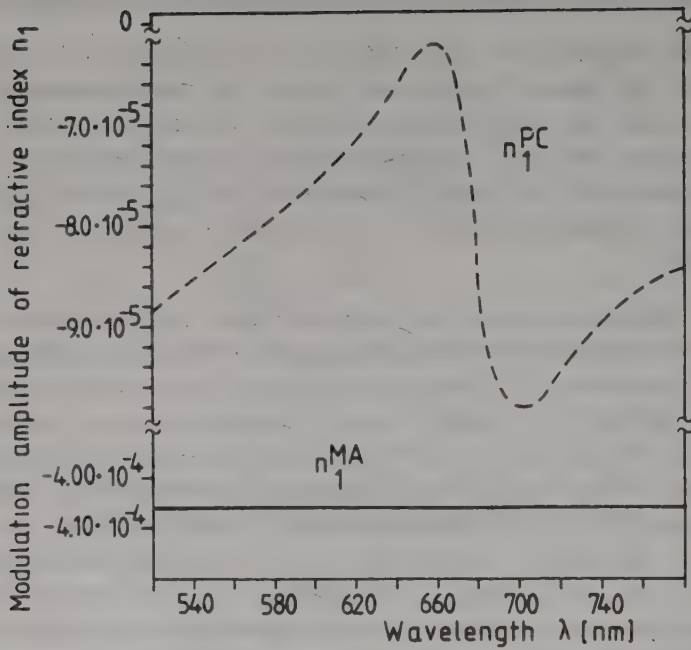


Abb.6.10 Modulationsamplitude der Brechungsindexänderung n_1 als Funktion der Wellenlänge: n_1^{PC} (---) aus der photochemischen Reaktion von MNP in p-EtCac und n_1^{MA} (—) aus dem zusätzlichen photomechanischen Matrixeffekt in einer 10 Tage alten Probe für $K = -1.94$

einem photomechanischen Effekt begleitet ($K=0$ in Gl.(3.40)), läßt sich $\gamma(\lambda)$ berechnen. Dies wurde für die Photoreaktion von MNP in p-EtCac durchgeführt. Die Funktion $\gamma(\lambda)$ ist in Abb.6.12 dargestellt (gestrichelte Linie). Andererseits wurde $\gamma(\lambda)$ mit der PIH-Methode gemessen (Punkte in

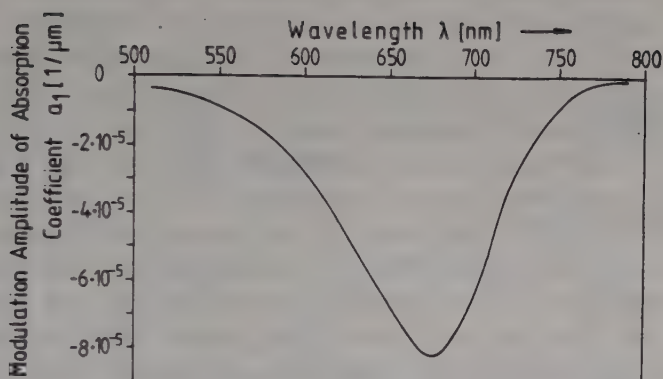


Abb.6.11 Modulationsamplitude der Änderung des Absorptionskoeffizienten a_1 in MNP/p-EtCac nach vollständiger Photolyse als Funktion der Wellenlänge

Abb.6.12). Aus Abb.6.12 erkennt man, daß sich die gemessene und die berechnete Kurve in ihren Werten und Form deutlich unterscheiden. Aus dem Vergleich der berechneten und gemessenen Werte $\gamma(\lambda)$ findet man, daß die Annahme $K=0$ falsch war, d.h. die Photoreaktion verursacht doch eine Dichteänderung in der polymeren Matrix und zwar von beträchtlichem Ausmaß. Über die Richtung des photomechanischen Effekts (Vorzeichen von K in Gl.(3.40)) läßt sich aus den experimentell ermittelten Werten $\gamma(\lambda)$ keine zuverlässige Aussage gewinnen, da die Linienform von $\gamma(\lambda)$ – wie in Kap.3.3 diskutiert – innerhalb von Absorptionsbanden der Probe bei einem dominierenden photomechanischen Matrixeffekt fast ausschließlich durch die Linienform der Transmissionsfunktion $D(\lambda)$ bestimmt wird. Solange aber das Vorzeichen von K nicht bekannt ist, läßt sich auch der genaue Wert von K aus den PIH-Messungen nicht errechnen.

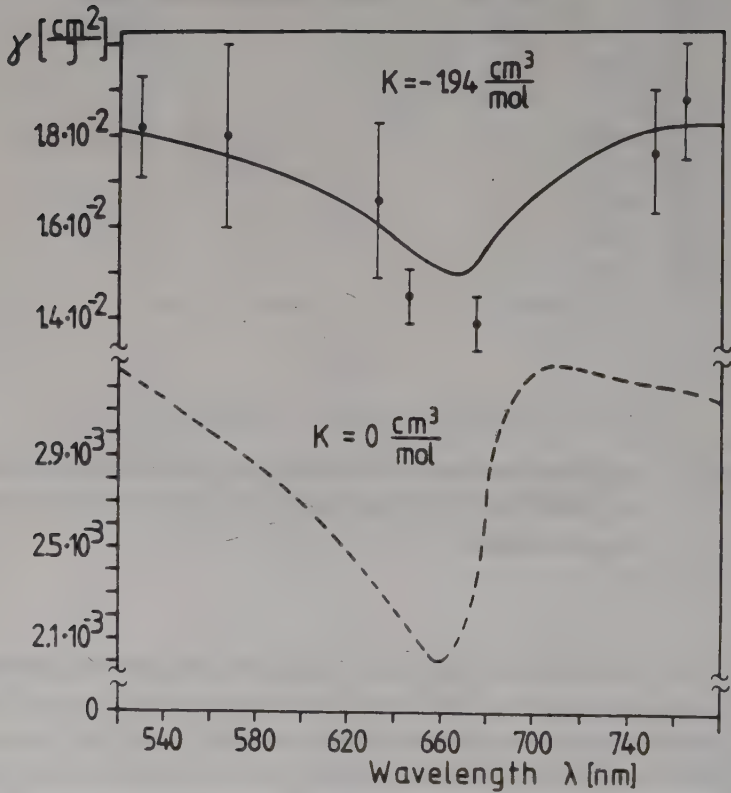


Abb.6.12 Normalisierte Beugungseffizienz $\gamma(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge in einer 10 Tage alten Probe MNP/p-EtCac: berechnet für reine Photochemie (---), gemessen (···) und simuliert (—) für einen zusätzlichen photomechanischen Effekt mit $K = -1.94$

6.4.2. Untersuchung des photomechanischen Matrixeffekts mit der PMH

Wie in Kap.5 ausführlich diskutiert, sollte es mit der PMH-Methode möglich sein, Vorzeichen und Wert von K und der entsprechenden relativen Dichteänderung $\Delta \rho / \rho_{PC}(0)$ zu bestimmen. P und A , die Beugungsamplituden von Phasen- und Amplitudengitter wurden mit der PMH-Technik für alle RNO in beiden polymeren Matrizen gemessen. In Abb.6.13 sind drei Signale $S_P(t)$ proportional zu $P(t)$ bei drei verschiedenen Wellenlängen, nämlich im Maximum der Absorptionsbande bei 676 nm und lang- und kurzwellig davon, bei 752 nm und 633 nm für MNP in p-EtCac gezeigt, sowie eine Meßkurve $S_A(t)$ proportional zu $A(t)$ bei 633 nm. Sowohl $P(t)$ als auch $A(t)$ sind über den gesamten Bereich der NIR-Absorptionsbande von MNP negativ. Somit erhält man aus Gl.(5.13a) negative ΔR_{eff} -Werte und aus deren Vergleich mit den ΔR_{PC} -Werten nach Gl.(3.40) ebenso negative K -Werte. In Tabelle 6.2 werden ΔR_{PC} , P/A und ΔR_{eff} aus den PMH-Messungen, $|\Delta R_{eff}|$ aus den PIH-Messungen und die zugehörigen K -Werte für alle drei RNO in p-EtCac und in p-MeCac verglichen. Man findet:

- 1) daß die ΔR_{eff} -Werte aus der PMH-Technik mit den $|\Delta R_{eff}|$ -Werten aus der PIH-Technik gut übereinstimmen,
- 2) daß K , d.h. der photomechanisch erzeugte Beitrag zur effektiven Änderung der molaren Refraktion ΔR_{eff} den photochemisch erzeugten Beitrag ΔR_{PC} bei weitem überwiegt und
- 3) daß K negativ ist, entsprechend einer Dichteverringerng der Matrix (siehe Gl.(3.41)).
- 4) Ferner wird aus Tab.6.2 ersichtlich, daß der Wert von K und damit auch von $\Delta \rho / \rho_{PC}(0)$ von dem spezifischen RNO-Photoinitiator unabhängig ist und nur von der verwendeten polymeren Matrix abhängt. In p-EtCac ist K um mehr als einen Faktor zwei größer als in p-MeCac.

In Tabelle 6.3 sind K -Werte und die entsprechenden $\Delta \rho / \rho_{PC}(0)$ Werte bei zwei verschiedenen Wellenlängen für zwei verschiedene Probenalter von MNP in p-EtCac angeführt. Die maximal erreichbaren Dichteänderungen sollten einige Prozent betragen bei einer vollständigen Umsetzung von 0,3 bis 0,8 mol/l MNP in p-EtCac. Solche Effekte sind vergleichbar mit Dichteänderungen, wie sie durch cis-trans Photoisomerisationen in

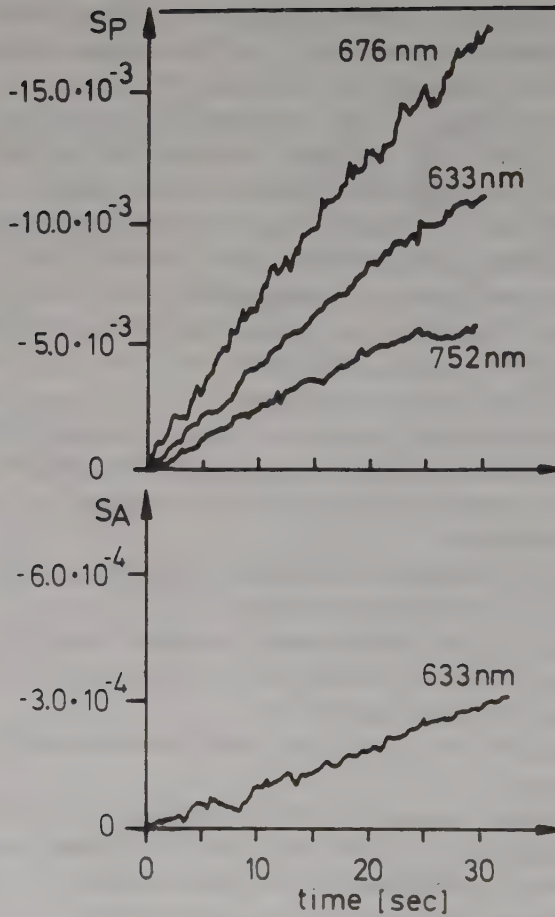


Abb.6.13 Signale proportional zu den Beugungsamplituden P und A des holographischen Gitters ($S_P = \sigma P$ und $S_A = \sigma A$ mit den Empfindlichkeiten der Photodetektoren: $\sigma(633 \text{ nm}) = 0.40 \text{ A/W}$, $\sigma(676 \text{ nm}) = 0.45 \text{ A/W}$ und $\sigma(752 \text{ nm}) = 0.52 \text{ A/W}$)

Tabelle 6.2 Photochemisch erzeugte Änderung der Molrefraktion ΔR_{PC} , Verhältnis der Beugungsamplitude des Amplitudengitters P/A , effektive Änderung der Molrefraktion ΔR_{eff} (aus PMH-Messungen), ihr Absolutwert $|\Delta R_{eff}|$ (aus PIH-Messungen) und der photomechanische Parameter K (alle Werte wurden für $\lambda = 633$ nm berechnet oder gemessen).

	$\Delta R_{PC} \left[\frac{cm^3}{Mol} \right]$	P/A	$\Delta R_{eff} \left[\frac{cm^3}{Mol} \right]$	$ \Delta R_{eff} \left[\frac{cm^3}{Mol} \right]$	$K \left[\frac{cm^3}{Mol} \right] *$
MMP/p-(EtCac)	-0.33	$(5.71 \pm 1.08) \cdot 10^2$	-26.38 ± 5.01	28.39 ± 6.53	-28.06 ± 6.45
TENC/p-(EtCac)	-0.39	$(9.52 \pm 1.99) \cdot 10^2$	-46.20 ± 9.70	36.22 ± 5.43	-35.83 ± 5.37
NCPA/p-(EtCac)	0.45	$(4.20 \pm 1.09) \cdot 10^2$	-27.50 ± 7.15	27.83 ± 7.19	-28.28 ± 7.31
MMP/p-(MeCac)	-0.33	$(2.41 \pm 0.53) \cdot 10^2$	-11.13 ± 2.45	12.70 ± 2.29	-12.37 ± 2.23
TENC/p-(MeCac)	-0.39	$(3.06 \pm 0.70) \cdot 10^2$	-14.85 ± 3.44	15.65 ± 2.19	-15.26 ± 2.14
NCPA/p-(MeCac)	0.45	$(1.86 \pm 0.45) \cdot 10^2$	-12.15 ± 2.92	9.42 ± 2.26	-9.87 ± 2.37

*) Die K-Werte wurden aus den PIH-Ergebnissen für $|\Delta R_{eff}|$ berechnet.

Tabelle 6.3 Photomechanische Parameter K und die resultierenden relativen Dichteänderungen $\Delta g / g_P \cdot c_E(0)$ für MNP/p-EtCac Proben unterschiedlichen Alters bei zwei verschiedenen Detektionswellenlängen.

	$\lambda = 632.8 \text{ nm}$		$\lambda = 752.5 \text{ nm}$	
	$K \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]^{*1}$	$\Delta g / g_P \cdot c_E(0) \left[\frac{1}{\text{Mol}} \right]$	$K \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]^{*1}$	$\Delta g / g_P \cdot c_E(0) \left[\frac{1}{\text{Mol}} \right]$
MNP/p-EtCac (36 h) frische Probe	-28.39 ± 6.53	$-(7.47 \pm 1.72) \cdot 10^{-2}$	-26.45 ± 6.08	$-(6.96 \pm 1.60) \cdot 10^{-2}$
MNP/p-EtCac (10 Tage) alte Probe	-2.13 ± 0.29	$-(5.61 \pm 0.76) \cdot 10^{-3}$	-1.95 ± 0.14	$-(5.13 \pm 0.37) \cdot 10^{-3}$

*1) Die K-Werte wurden aus den PIH-Ergebnissen für $|\Delta R_{\text{eff}}|$ berechnet.

Seitenketten-vernetzten Polymeren ausgelöst werden (siehe Abschnitt 3.2.2). K und $\Delta\epsilon/\epsilon_{PC}(0)$ differieren stark mit dem Alter der photopolymeren Probe, hängen jedoch, wie von einer Brechungsindexänderung als Folge einer Dichteänderung zu erwarten, nicht von der Detektionswellenlänge ab. Analoge Ergebnisse wie für MNP wurden auch für TENC und NCPA gefunden.

Aus PIH-Messungen und PMH-Messungen im Wellenlängenbereich zwischen 530 nm und 760 nm wurde für eine 10 Tage alte Probe MNP/p-EtCac ein mittlerer Wert $K = -1.94 \pm 0.31$ gefunden. Die resultierende Modulationsamplitude des Brechungsindex n_1^{MA} ist in Abb.6.10 (durchgezogene Linie) dargestellt. Aus dem Vergleich mit der photochemisch erzeugten Modulationsamplitude n_1^{PC} wird klar ersichtlich, daß auch in alten Proben MNP/p-EtCac der Matrixeffekt überwiegend zur Bildung des holographischen Gitters beiträgt.

Ähnliche Alterungseffekte wie in MNP/p-EtCac wurden auch in allen anderen RNO/p-Alkyl-Cac Systemen gefunden.

Mit $K = -1.94$ konnte die in einer 10 Tage alten Probe MNP in p-EtCac gemessenen $\gamma(\lambda)$ -Kurve in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten simuliert werden (siehe Abb.6.12, durchgezogene Linie). Die simulierte Kurve zeigt tatsächlich eine Linienform, die weit mehr der Transmissionsfunktion $D(\lambda)$ von MNP im NIR als einer dispersiven Linienform gleicht. Die disperse Linienform wäre nur dann zu erwarten, wenn die holographische Gitterbildung überwiegend auf das Verschwinden der NIR-Bande im Absorptionsspektrum zurückzuführen wäre (siehe Abb. 3.6) und nicht - wie es tatsächlich der Fall ist - auf das zusätzliche Verschwinden einer Absorptionsbande im UV und überwiegend auf eine Dichteverringern in der polymeren Matrix (vergleiche Abb.3.7). Wie in Kap.3.3 diskutiert, variiert deshalb die effektive Änderung der molaren Refraktion ΔR_{eff} relativ wenig mit der Wellenlänge λ gegenüber der stark variierenden Transmissionsfunktion $D(\lambda)$, die somit die Linienform von $\gamma(\lambda)$ im untersuchten Wellenlängenbereich bestimmt.

Es gibt zwei plausible Möglichkeiten um den photomechanischen Effekt in den photopolymeren Systemen aus RNO und p-Alkyl-Cac zu erklären.

Zum ersten könnte die Reaktion der photolytisch erzeugten Alkyl- und NO-Radikale mit der Matrix zu einer Umlagerung der Polymerketten führen. Dies ist gerade deshalb wahrscheinlich, weil insbesondere die Alkylradikale relativ voluminös sind und, wenn sie sich an die Polymerkette anlagern, wie Widerhaken wirken, die die Polymerkette wesentlich sperriger werden lassen. Da p-MeCac eine deutlich höhere Glas temperatur und damit ein festeres Netzwerk /111/ besitzt als p-EtCac, ist die photomechanisch erzeugte Ausdehnung des ersten Polymers geringer als die des zweiten.

Es wäre jedoch auch ein anderer Mechanismus für die photomechanische Deformation der polymeren Matrix denkbar. Die primär erzeugten Radikale spalten die Hauptkette der Polymere. Es entstehen niedermolekulare Kettenfragmente, die eine geringere Dichte aufweisen /111,239/. In beiden Mechanismen lassen sich die Alterungseffekte durch unterschiedliche Polymerisationszustände in frischen und alten Proben erklären. Frisch hergestellte Polymerfilme aus Cyanoacrylat enthalten einen höheren Anteil an niedermolekularen Bestandteilen /139/, die sich zum einen leichter umlagern können, und die andererseits bei einer Kettenspaltung kleinere Kettenfragmente ergeben und damit größere Dichteänderungen.

6.5. Die charakteristischen Daten für die neuen Materialien zur holographischen Aufzeichnung

Auf Grund der einzigartigen Verbindung, daß die RNO Licht im NIR absorbieren und solche C-N-Bindungsenergien besitzen, daß sie zwar unter NIR-Lichteinwirkung dissoziieren, aber thermisch noch relativ stabil sind, sind sie sehr gut als Photoinitiator für ein photopolymeres System geeignet, das zur holographischen Informationsaufzeichnung mit Halbleiterlasern Verwendung finden sollte. Tatsächlich war es möglich, mit einem GaAlAs Laser bei 788 nm holographische Gitter in MNP/p-EtCac und TENC/p-EtCac zu schreiben. Die linearisierten Gitterwachstumskurven sind in Abb.6.14 gezeigt.

Wie in Kap.3.5 erläutert, ist die Empfindlichkeit S ein wichtiger Parameter, um ein holographisches Aufzeichnungsmaterial zu charakterisieren. S errechnet sich nach Gl.(3.51) aus der Steigung linearisierter Hologrammwachstumskurven, wie sie in Abb.6.14 dargestellt sind. Die Empfindlichkeiten

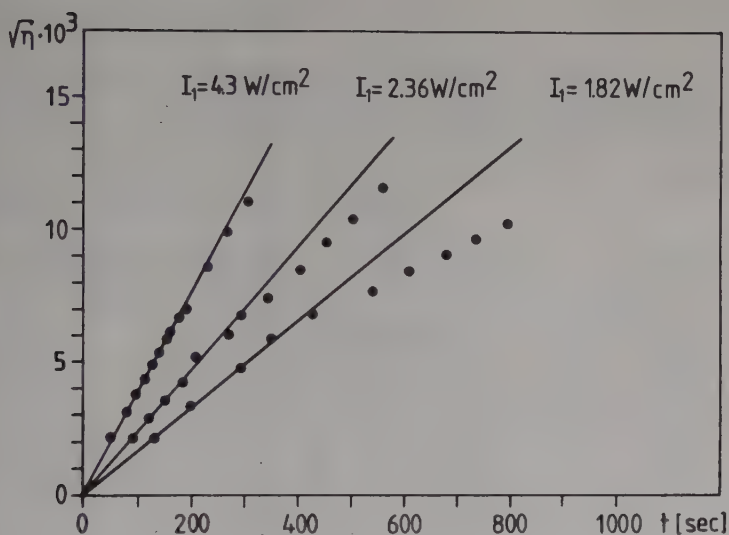


Abb.6.14 Linearisierte PIH – Gitterwachstumskurven aufgezeichnet mit einem GaAlAs Laser bei $\lambda = 788 \text{ nm}$ in einer frischen Probe MNP/p – EtCac

der untersuchten RNO/p – Alkyl – CAc Systeme sind einander in Tabelle 6.4 für drei verschiedene NIR Wellenlängen gegenübergestellt. Die geminale Chloro – Nitrosoverbindung NCPA zeigt bei 788 nm und 799 nm keine Photoempfindlichkeit mehr, da ihre NIR – Absorptionsbande bei kürzeren Wellenlängen liegt, als die der anderen beiden RNO – Verbindungen (siehe Tabelle 6.1). Die Werte in Tabelle 6.4 gelten für RNO/p – Alkyl – CAc Proben mit einer Konzentration $c_E(0) = 0,3 \text{ mol/l}$ und einer Dicke $d = 460 \text{ }\mu\text{m}$. Die Unterschiede in S erwachsen aus den Unterschieden in den Quantenausbeuten ϕ und den Extinktionskoeffizienten ϵ_E , soweit sie die verschiedenen RNO betreffen und aus den Unterschieden in den

Tabelle 6.4 Holographische Empfindlichkeit S bei drei verschiedenen Detektionswellenlängen im NIR für die photopolymeren Systeme RND/p- Alkyl-CAC

a) für frische Proben

b) für 10 Tage alte Proben

$S \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{J}} \right]$	MNP/p-EtCAC	MNP/p-MeCAC	TENC/p-EtCAC	TENC/p-MeCAC	NCPA/p-EtCAC	NCPA/p-MeCAC
a) $\lambda = 752\text{nm}$	$(4.30 \pm 0.98) \times 10^{-3}$	$(8.37 \pm 1.50) \times 10^{-4}$	$(2.61 \pm 0.40) \times 10^{-2}$	$(4.95 \pm 0.69) \times 10^{-3}$	$(1.45 \pm 0.25) \times 10^{-4}$	$(2.57 \pm 0.61) \times 10^{-5}$
$\lambda = 788\text{nm}$	$(6.07 \pm 1.21) \times 10^{-3}$		$(1.28 \pm 0.30) \times 10^{-4}$			
$\lambda = 799\text{nm}$	$(1.86 \pm 0.69) \times 10^{-5}$		$(3.00 \pm 1.10) \times 10^{-5}$			
b) $\lambda = 752\text{nm}$	$(3.45 \pm 0.25) \times 10^{-4}$	$(1.03 \pm 0.18) \times 10^{-4}$	$(2.53 \pm 0.39) \times 10^{-3}$	$(4.58 \pm 0.64) \times 10^{-4}$	$(1.20 \pm 0.17) \times 10^{-5}$	$(2.14 \pm 0.24) \times 10^{-6}$

photomechanischen Parametern K, soweit sie die beiden verschiedenen polymeren Matrizen betreffen.

Um die räumlichen Auflösungsgrenzen der RNO/p-Alkyl-CAC Systeme zu untersuchen wurde der Gitterabstand Λ des holographischen Gitters zwischen $4.3 \mu\text{m}$ und $0.75 \mu\text{m}$ variiert, ohne daß sich eine Auswirkung auf die Empfindlichkeit zeigte. Es wurde somit eine räumliche Auflösung von 1333 Gitterperioden/mm nachgewiesen.

Maximale Beugungseffizienzen von 50 % wurden in den RNO/p-Alkyl-CAC Systemen erreicht, d.h. Brechungsindexänderungen $\Delta n = 1.26 \times 10^{-3}$. Diese Werte sind etwa um einen Faktor 10 zu gering, wenn man sie mit den theoretisch möglichen Werten vergleicht. Die Diskrepanz entsteht mit hoher Wahrscheinlichkeit aus mechanischen Instabilitäten der holographischen Apparatur, die zu einer langsamen Verschiebung des Interferenzmusters auf der holographischen Probe führen (im Gegensatz zu den fluktuierenden mechanischen Instabilitäten, wie sie in Kap. 5.4 beschrieben werden). Daraus ergibt sich vermutlich eine Reduktion der Modulationsamplituden von Brechungsindex und Absorptionskoeffizient.

Da die hohen Empfindlichkeiten in den photopolymeren Systemen RNO/p-Alkyl-CAC überwiegend durch die hohen Dichteänderungen in der polymeren Matrix verursacht werden, sind sie ebenso wie die letzteren stark vom Alter der Photopolymer-Filme abhängig. Dies ist ebenfalls aus Tabelle 6.4. für $\lambda = 752 \text{ nm}$ zu ersehen. Auch die Empfindlichkeiten alter Proben sind jedoch noch ein bis zwei Größenordnungen höher, als die Empfindlichkeiten der bis heute als einzige bekannten beiden NIR-empfindlichen Materialien Biacetyl in p-EtCAC ($S(752 \text{ nm}) = 1.54 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{J}$ /45/ und das in Kap.4.2 beschriebene reine p-EtCAC mit Restmonomergehalt ($S(752 \text{ nm}) = 2.70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{J}$).

Im Gegensatz zu diesen beiden Materialien, die einen photochemischen 2P4N Mechanismus aufweisen, benötigen die RNO/p-Alkyl-CAC -Systeme als P-Materialien einen zusätzlichen Prozess, um die eingeschriebene Information zu fixieren. Zu diesem Zweck muß nach dem Einschreibprozess das überschüssige RNO aus dem Polymerfilm heraus-sublimiert werden. Dies bereitet jedoch wegen des hohen Dampfdrucks der

RNO keinerlei Schwierigkeiten. Es führt auch nicht zu einer reduzierten Beugungseffizienz, da die holographischen Gitter in RNO/p-Alkyl-CAC im wesentlichen auf Dichteänderungen in der Matrix basieren und nicht auf photochemischen Gittern aus Produkt und Edukt.

Nach der Sublimation ist das holographische Gitter ein reines Phasengitter, wie es in Kap.3.5 für ein effizientes holographisches Aufzeichnungsmaterial gefordert wurde. Das Auslesen mit nur einem Strahl führt nicht zu einer photochemischen Reaktion und somit auch über lange Zeit hinweg nicht zu einer Auslöschung des eingeschriebenen Gitters.

6.6. 2P4N oder 1P2N (1P3N) Photochemie für IR-empfindliche Aufzeichnungsmaterialien: Ein Vergleich der beiden Mechanismen

In Kap.4.1 wurden die Vorteile eines 2P4N Materials gegenüber einem 1P2N Material für eine Verwendung in der holographischen Informationsaufzeichnung im NIR deutlich herausgestellt. Nun zeigt sich aber, daß in der Praxis bisher zwei photopolymere NIR-empfindliche 2P4N Materialien und ein 1P2N Material (siehe oben) existieren, von denen das letztere wesentlich höhere Empfindlichkeiten aufweist als die beiden ersteren. Ferner ist der Vorteil eines reinen Phasengitters beim 2P4N Materials auch bei einem 1P2N Material gegeben, vorausgesetzt, die Bildung des holographischen Gitters beruht überwiegend auf einem photomechanischen Effekt. Bei einem 1P2N Material wird im Gegensatz zum 2P4N Material immer ein Fixierprozess notwendig sein, damit die eingeschriebene Information beim Auslesen nicht wieder ausgelöscht wird. Nach diesem Fixierprozess liegt jedoch auch bei einem 1P2N Material (mit photomechanischer Verstärkung) häufig ein reines Phasenhologramm vor. Beim Auslesen dieses Phasengitters tritt keine weitere Photochemie auf, selbst wenn dazu sehr hohe Intensitäten verwendet werden.

Auf der anderen Seite zeigen 1P2N Materialien gegenüber 2P4N Materialien auch einige Vorteile. Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion, ausgedrückt durch die Konstante ξ (siehe Gl.(3.24), ist bei den ersteren im Regelfall deutlich größer als bei den letzteren. Der Grund liegt darin, daß ξ bei einem 2P4N Mechanismus außer von der Relaxationsrate des ersten angeregten Zustands E_1^* auch noch von den Relaxationsraten des

Zwischenzustands E_2 und des höher angeregten Zustands E_2^* abhängt (siehe Abb. 3.5, Gl.(3.23)). Angeregte Zustände aber besitzen bei Raumtemperatur normalerweise sehr hohe Relaxationsraten in der Größenordnung von 10^{-6} sec^{-1} für T_1 Zustände sowie 10^{-9} sec^{-1} und darüber für S_1 Zustände und höher angeregte Triplettzustände [11,89].

Deshalb treten 2P4N Prozesse grundsätzlich selten und wenn, oft nicht alleine auf [157] (siehe hierzu auch Abschnitt 4.4). Sie sind häufig von 1P3N Prozessen begleitet. Dies ist zum Beispiel bei Biacetyl der Fall [137]. Die Folge kann eine reduzierte Amplitude im holographischen Gitter sein, da die 1P3N Prozesse im 2P-Gitterexperiment durch die inkohärente Lichtquelle uniform über die Probe erzeugt werden (siehe Abb.4.1).

Insgesamt zeigt sich aus den bisherigen Untersuchungen zu NIR-empfindlichen holographischen Aufzeichnungsmaterialien, daß die ausschlaggebende Frage nicht unbedingt der 2P4N-Mechanismus oder 1P2N-Mechanismus ist, sondern ob es sich um eine Photoreaktion handelt, die imstande ist, einen dominierenden Verstärkungseffekt in der Matrix auszulösen. Nur dann gelangt man mit photopolymeren Materialien allmählich in Empfindlichkeitsbereiche, die an eine praktische Anwendung mit Halbleiterlasern denken lassen. Natürlich wäre ein 2P4N Material mit hohem Verstärkungseffekt nach wie vor das günstigere NIR-empfindliche holographische Aufzeichnungsmaterial, da es selbstentwickelnd ist und somit den Fixierprozeß erspart. Die weitere Suche nach geeigneten Materialien sollte sich jedoch nicht auf 2P4N-Materialien beschränken. Man sollte vielmehr das Augenmerk zum einen auf alle möglichen Verbindungen und Verbindungsklassen richten, die unter Absorption von IR-Licht photochemisch reagieren und zum anderen verstärkt nach polymeren Matrizen suchen, die einen hohen Matrixeffekt erreichen lassen.

7. Kationisch induzierte Vernetzung von Epoxidgruppen zur photomechanischen Verstärkung durch Dichteerhöhung

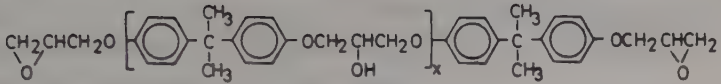
7.1. Epoxidharze in Oberflächen – Beschichtungstechnologien

In Kap. 6 wurden Untersuchungsergebnisse beschrieben, die zeigten, wie ein hoher photomechanischer Matrixeffekt einem photopolymeren Material zur holographischen Speicherung eine genügend hohe Empfindlichkeit verleiht, um eine Informationsaufzeichnung mit einem Halbleiterlaser zu ermöglichen. Aus diesem Grund wurde gezielt nach einem polymeren Material gesucht, bei dem der geforderte Verstärkungsmechanismus mit hoher Wahrscheinlichkeit auftritt, d.h. der Blick wurde nun in erster Linie auf die Matrix gerichtet und nicht auf die photoreaktive Komponente.

Epoxidharze werden als Klebstoffe, für Anstrichzwecke und als Konstruktionswerkstoffe für höhere mechanische und thermische Beanspruchungen verwendet /111/. Die meisten Epoxidharze (85 % /111/) basieren auf Bisphenol – A – Diglycidylether, aber auch cycloaliphatische Epoxide, Hexahydrophthalsäurediglycidylester und Kresylglycidylether (siehe Tabelle 7.1) sind im Handel /111,231/. Die charakteristischen Oxirangruppen in den Epoxidharzen werden in sogenannten Härtingsreaktionen vernetzt. Dies geschieht meist thermisch durch Polyaddition von Carbonsäuren, Anhydriden, Aminen etc. /232–234/, oder über ionische Mechanismen /235/. Daneben findet die Photovernetzung von Epoxiden in jüngster Zeit großes Interesse für zahlreiche Anwendungen in der Oberflächen – Beschichtungstechnologie. Beispiele sind Druckplatten, Namensschilder und vor allem Photoresists in der Halbleitertechnologie mit hoher Auflösung und hohem Kontrastverhältnis /231/. Die Photovernetzung von Epoxidgruppen erfolgt nach einem kationischen Mechanismus /6,111,231,236 – 243/. Sie ist somit unempfindlich gegen Sauerstoffinhibition, aber empfindlich gegen Inhibition durch starke Nukleophile, wie Amine oder OH – Gruppen.

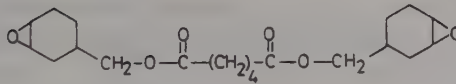
Das allgemeine Schema der Photopolymerisation von Epoxiden über kationisch induzierte Ringöffnung ist Referenz /231/ entnommen und in Abb.7.1 dargestellt. Bei der Epoxidpolymerisation führt ein einziger photochemischer Vorgang zu einer Kaskade aus Folgereaktionen, die letztlich die gewünschte Wirkung erzielen. Ein solches Verhalten entspricht

Tabelle 7.1 Beispiele für vernetzbare epoxidgruppenhaltige Verbindungen, Oligomere und Polymere

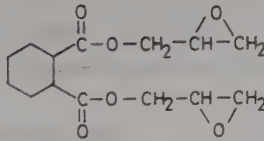


$x = 0.15, 2.14, 5.1 \text{ or } 11.8$

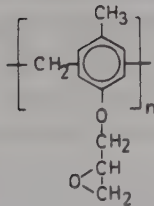
Bisphenol-A-diglycidylether



Adipinsäure- methyl-
cyclohexenoxid- diester

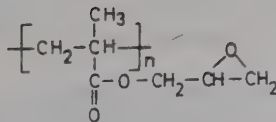


Hexahydrophthalsäuredi-
glycidylester



Kresyglycidylether ECN 1299 (R)

(ECN)



Polyglycidylmethacrylat
(p-GMA)

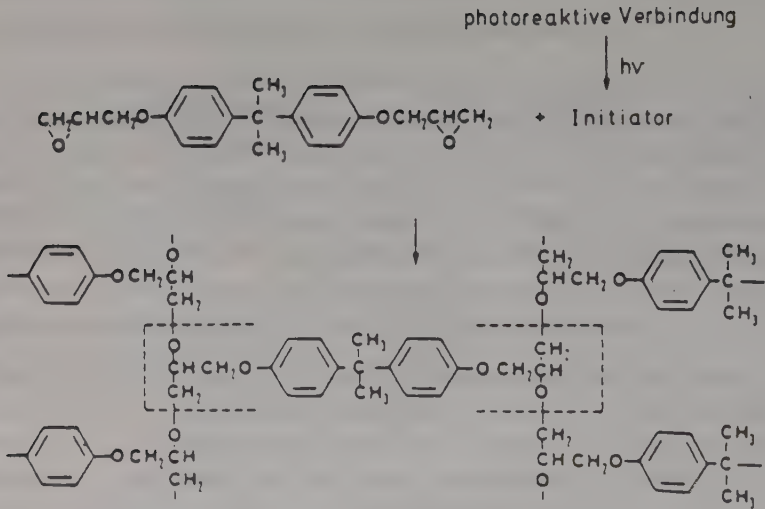


Abb.7.1 Schema der Photopolymerisation von Epoxiden am Beispiel von Bisphenol – A – Diglycidylether /231/

der chemischen Verstärkung über eine Dunkelreaktion, wie sie auch schon bei der Photopolymerisation von Poly(alkyl- α -cyanoacrylat) gefunden wurde (siehe Kap.4.2). In Kap. 3 wurde darauf hingewiesen, wie vorteilhaft eine solche Verstärkung für ein holographisches Aufzeichnungsmaterial ist.

Die physikalischen Eigenschaften des entstehenden vernetzten Polymers hängen von der Struktur der Hauptkette des Epoxidharzes sowie von der Anzahl der Vernetzungen ab. Ebenfalls von der Vernetzungsdichte hängt

eine Begleiterscheinung der Epoxidpolymerisation ab, die für die meisten technischen Anwendungen eher ungünstig ist, nämlich der Schwund des Polymers während der Vernetzung /244/. Für eine Anwendung als Speichermaterial in der holographischen Informationsaufzeichnung dagegen, ist die mit dem Schwund verbundene Dichteerhöhung der gewünschte Effekt. Aus diesem Grund sollte die Klasse der epoxidgruppenhaltigen Oligomeren und Polymeren im Hinblick auf ein neues Material zur holographischen Speicherung untersucht werden.

7.2. Photoinitiatoren zur Epoxidgruppenvernetzung

Eine ganze Reihe verschiedener Photoinitiatoren für eine kationisch induzierte Vernetzung von Epoxiden sind in der Literatur beschrieben /231,238,242,243,245–259/. In Tabelle 7.2 sind die wichtigsten davon zusammengestellt. In Kombination mit den epoxidgruppenhaltigen Verbindungen aus Tabelle 7.1 läßt sich eine reichhaltige Palette an Initiator/Epoxid Systemen bilden, deren Vernetzungsmechanismen je nach Initiator unterschiedlich sind. Aus den Gruppen in Tabelle 7.2 wurden je ein oder zwei Vertreter ausgewählt und hinsichtlich ihrer Eignung zur Bildung eines holographischen Speichermaterials untersucht.

7.2.1. Aryldiazoniumverbindungen

Aryldiazoniumsalze mit komplexen Anionen waren die ersten wirksamen Photoinitiatoren, die man für die kationische Vernetzung von Epoxiden fand /245,246/. Unter Einwirkung von UV- und sichtbarem Licht zerfallen diese Salze in Arylhalogenide und Lewissäuren. Das Reaktionsschema ist in Abb.7.2 dargestellt. Als Anionen lassen sich verwenden: BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SbCl_6^- etc. Die photolytisch erzeugten Lewissäuren sind: BF_3 , PF_5 , AsF_5 , SbF_5 und SbCl_5 . Sie induzieren die Ringöffnung in Epoxidgruppen. In einer Dunkelreaktion erfolgt die Epoxidpolymerisation, wie in Abb.7.1 dargestellt, vorausgesetzt es sind keine Wassermoleküle, OH-Gruppen oder sonstige stark nukleophile Gruppen vorhanden, die zu Kettenabbruchreaktionen führen.

Die Wirksamkeit der Aryldiazoniumverbindungen hängt stark von der kationischen und anionischen Komponente der Salze ab /246/. Vom Kation

Tabelle 7.2 Kationische Photoinitiatoren für die Epoxidgruppen-
vernetzung

Initiator	Referenz
I. Aryldiazoniumverbindungen	189, 190, 245, 246
II. "Oniumverbindungen"	
Diaryljodoniumsalze	242, 243, 247-249
Triarylsulfoniumsalze	239, 242, 243, 250, 251
Triarylsulfoxoniumsalze	243, 252
Dialkylphenacylsulfoniumsalze	243, 253
Triarylseleniumsalze	254
III. Organometallische Verbindungen	
Organometallische Carbonyl- verbindungen	255
Ferrocen-Titantetrachlorid- Komplexe	256
Eisen-Arenverbindungen	231, 257, 258
Aluminiumkomplexe	259

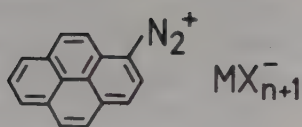
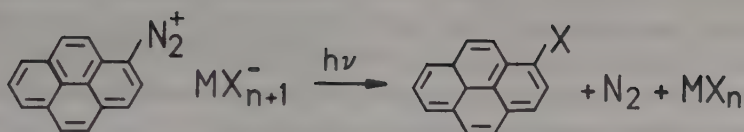


Abb.7.2 Schema der Photoreaktion von Aryldiazoniumverbindungen am Beispiel der verwendeten Pyrenverbindungen

wird dabei die spektrale Photoempfindlichkeit der Verbindung bestimmt während aus dem Anion die Lewisäure erzeugt wird. Unterschiedliche Lewisäuren sind unterschiedlich gute Initiatoren für die Epoxidpolymerisation. Durch eine geeignete Auswahl des aromatischen Restes der Diazoniumverbindung kann die spektrale Empfindlichkeit des Photoinitiators über das gesamte UV und sichtbare Spektrum des Lichts variiert und möglicherweise bis in den NIR - Bereich erweitert werden. Abb.7.3 illustriert schematisch die Möglichkeit zum maßgeschneiderten Photoinitiator, je nach

Wellenlänge des zu verwendenden Lichts. Aryldiazoniumverbindungen besitzen einen weiteren Vorteil. Ihre Extinktionskoeffizienten des langwelligeren Übergangs sind ungewöhnlich hoch (10^3 bis 10^4 l/mol cm) und führen zu einer hohen Gesamtrate der Phototransformation. Dies ist auch im Hinblick auf eine hohe Photoempfindlichkeit eines neuen holographischen Aufzeichnungsmaterials eine günstige Voraussetzung.

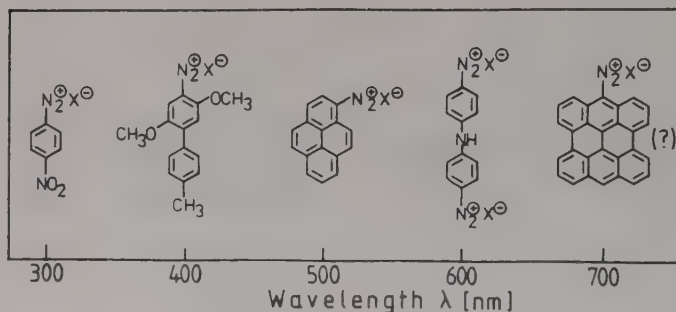


Abb.7.3 Schematische Darstellung der spektralen Empfindlichkeit von Aryldiazoniumverbindungen (die Bisanthrenverbindung ist bis jetzt nicht bekannt).

Für die in Abb.7.1 dargestellte eigentliche Epoxidpolymerisation, die nach der Photolyse stattfindet, lassen sich keine allgemeingültigen Aussagen treffen. In manchen Fällen muß der Belichtung eine thermische Behandlung folgen, um eine zufriedenstellende Vernetzung zu erreichen – zumindest für Photoresistanwendungen [231,245,246]. Häufig tritt die Polymerisation jedoch bereits bei Raumtemperatur ein [245]. Grundsätzlich muß darauf geachtet werden, daß die einzelnen Komponenten wasserfrei sind und auch sonst keine nukleophilen Verunreinigungen enthalten, die die Vernetzung vorzeitig abbrechen oder überhaupt verhindern würden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß Diazoniumsalze in vielen Fällen thermisch instabil und

empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit sind. Dem ist durch eine geeignete Arbeitsweise Rechnung zu tragen.

7.2.2. Arylsulfoniumverbindungen

Viele verschiedene "Onium"-Salze wurden in der Literatur als effektive Photoinitiatoren für die Epoxidvernetzung beschrieben /239,242,243,247-251/ (siehe Tabelle 7.2, Gruppe II). Am besten untersucht bezüglich ihrer Photochemie und des resultierenden Polymerisationsmechanismus wurden die Jodonium- /239,242,247-249/ und die Triarylsulfonium-Salze /239,242,243,250,251/. Pappas und Mitarbeiter /242/ und Crivello und Mitarbeiter /239, 243/ postulierten den in Abb.7.4 dargestellten Reaktionsmechanismus für die Photolyse der Arylsulfonium-Salze. In einem ersten Schritt wird nach einer Anregung in den S_1 -Zustand eine S-Arylbindung gespalten. Darauf folgt eine H-Abstraktion von einem geeigneten Donor und schließlich der Verlust eines Protons. Es entsteht die starke Broenstedsäure HX, die die Ringöffnung einer Epoxidgruppe initiiert, gefolgt von der Polymerisation der Epoxidgruppen (siehe Abb.7.1). Wieder können als Anionen der "Onium" - Salze nur die komplexen Anionen BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , etc. verwendet werden, da nur diese so wenig nukleophil sind, daß sie die Epoxidvernetzung nicht inhibieren. Die Polymerisationsrate wächst mit der oben angegebenen Reihenfolge der Anionen /242,243/.

Die bisher bekannten Arylsulfonium-Salze besitzen starke Absorptionsbanden im UV (<300 nm), aber ihre spektrale Empfindlichkeit kann durch Photosensibilisierung zu längeren Wellenlängen hin erweitert werden. Aus dem Vergleich von Singulett- und Triplettenergien fand man, daß es sich bei dem Photosensibilisierungsmechanismus nicht um einen klassischen Energietransfermechanismus handelt. Es wurde das in Abb.7.5 dargestellte Schema für eine sensibilisierte Photolyse von Arylsulfoniumsalzen vorgeschlagen /239/. Dabei bilden angeregter Sensibilisator und Sulfoniumsalz einen Exiplex. Der Exiplex kann unter Elektronentransfer und/oder unter S-Aryl-Bindungsspaltung zerfallen. In beiden Reaktionswegen entsteht am Ende wieder die Broenstedsäure HX und initiiert die Polymerisation. Der zweite Reaktionsweg wird jedoch von den Autoren selbst als weniger wahrscheinlich angesehen, da der Energieinhalt des Exiplex geringer ist als

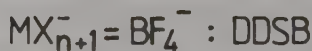
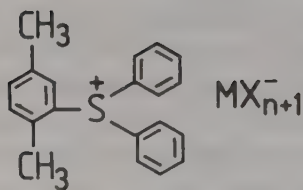
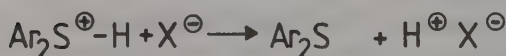
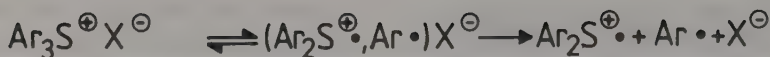


Abb.7.4 Schema der Photoreaktion von Arylsulfoniumverbindungen /243/ und Strukturformeln der verwendeten Verbindungen (Ar = Aryl-)

der des Triplett T_1 Zustands der reinen Arylsulfoniumsalze, der seinerseits bei der unsensibilisierten Reaktion nicht als der reaktive Zustand für die S-Aryl-Bindungsspaltung gilt. In bisherigen Untersuchungen wurde gefunden, daß die Quantenausbeuten für die photosensibilisierte Reaktion der Arylsulfoniumsalze je nach verwendetem Sensibilisator geringfügig variieren, jedoch in derselben Größenordnung liegen wie die Quantenausbeuten für die nichtsensibilisierte Reaktion /242/.

Häufiger als bei der Epoxidgruppenvernetzung mit Diazoniumsalzen, erfordert die vollständige Polymerisation mit Sulfoniumsalzen eine thermische Behandlung nach der Belichtung /231/. Ferner kann es zu

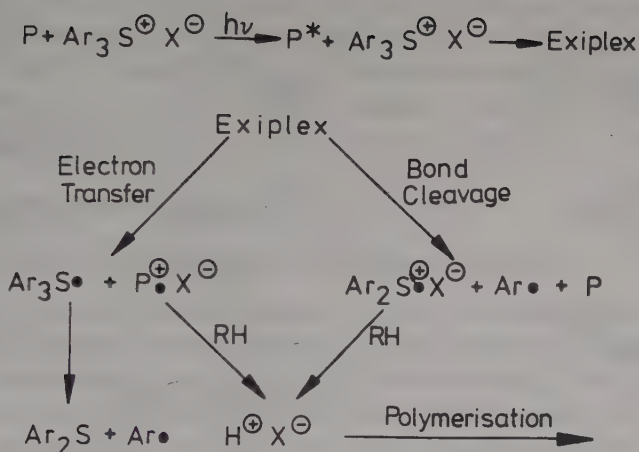


Abb.7.5 Mechanismus der sensibilisierten Photoreaktion von Arylsulfoniumverbindungen /239/

unerwünschten Nebenreaktionen durch die Säure HX kommen, so zum Beispiel zu einer Etherspaltung bei Glycidylethern, die in einer Spaltung des polymeren Netzwerks resultiert /260/. Anders als die Diazoniumsalze sind Sulfoniumsalze thermisch stabil und unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit.

7.2.3. Eisen – Arenverbindungen

Organometallische Verbindungen, wie Carbonyl-Verbindungen /255/, Ferrocen /256/ sowie Aluminiumkomplexe /259/ können als Photoinitiatoren für eine Epoxid Polymerisation fungieren. Vor kurzem beschrieben Zweifel und Mitarbeiter /257,258/ Eisen-Arensalze wieder mit komplexen Anionen geringer Nukleophilie als wirksame und den oben genannten Verbindungen

überlegene Photoinitiatoren für die Vernetzung von Epoxidgruppen.

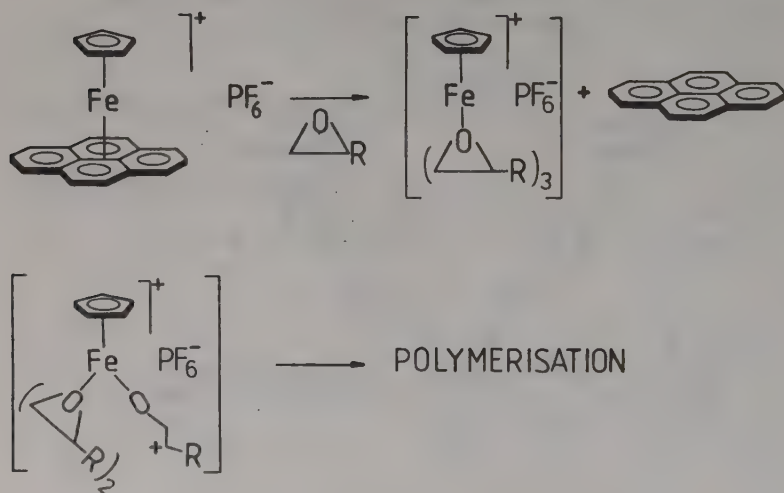


Abb.7.6 Schema der photoinduzierten Epoxidpolymerisation mit Eisen-Arenverbindungen /231/ am Beispiel der untersuchten Eisen-Pyrenverbindung (PCIP)

Eisen-Arensalze spalten unter Belichtung den ungeladenen Aren Liganden ab. Es bleibt eine Lewisäure zurück. Aus einer Reihe von Untersuchungen fanden Meier et al. /261/, daß in Gegenwart von Epoxidgruppen wahrscheinlich ein neuer Komplex entsteht, mit drei Epoxidfunktionen, die koordinativ als Liganden an das Eisenion gebunden sind. Danach erfolgt Ringöffnung und Polymerisation. Das Reaktionsschema der Epoxidpolymerisation durch Eisen-Arensalze ist in Abb.7.6 dargestellt.

Im direkten Vergleich mit der durch Sulfoniumsalze (siehe oben) ausgelösten Polymerisation von Bisphenol-A-Diglycidylether ergab sich, daß Eisen-Arensalze weniger reaktiv sind als die Sulfoniumsalze, d. h. eine thermische Nachbehandlung bei höheren Temperaturen erfordern. Im Gegensatz zu den Sulfoniumsalzen treten jedoch keine unerwünschten

Nebenreaktionen auf.

Ähnlich wie bei den Diazoniumsalzen läßt sich die spektrale Empfindlichkeit der Eisen-Arensalze durch einen Austausch des Arenliganden über einen weiten Bereich variieren und durch Photosensibilisierung zu längeren Wellenlängen hin verschieben. Eisen-Arensalze sind bis 300°C thermisch stabil.

7.3. Experimentelles Vorgehen

7.3.1. Auswahl und Herstellung der Initiator/Epoxid Systeme

Es sollte zunächst untersucht werden, ob epoxidgruppenhaltige Oligomere und Polymere auch unter den Bedingungen, wie sie bei der Aufzeichnung eines holographischen Gitters herrschen, vernetzt werden können und ob daraus ein beobachtbarer photomechanischer Effekt resultiert. Zu diesem Zweck wurden ein Kresylglycidylether der Fa. Ciba Geigy, ECN 1299 (B) (ECN) und der polymere Glycidylester, Poly(glycidylmethacrylat)(p-GMA) ausgewählt (siehe Tab. 7.1). Die beiden Verbindungen wurden ausgesucht, weil sie beide Festsubstanzen sind, jedoch eine sehr unterschiedliche Molekularität (Viskosität) aufweisen, deren Auswirkung auf die Photoempfindlichkeit studiert werden sollte. Als Photoinitiatoren wurden aus der ersten Gruppe in Tab. 7.2 die Aryldiazoniumsalze Pyrendiazoniumtetrafluoroborat (PDB) und Pyrendiazoniumhexafluoroarsenat (PDA), aus der zweiten Gruppe in Tab. 7.2 die Arylsulfoniumsalze Diphenyl-2,5-Dimethylphenyl-Sulfoniumtetrafluoroborat (DDSB) und Diphenyl-2,5-Dimethylphenyl-Sulfoniumhexafluoroarsenat (DDSA) und aus der dritten Gruppe in Tab. 7.2 das Eisen-Arensalz Pyren Cyclopentadienyl-Eisen(II)-Hexafluorophosphat (PCIP) untersucht. Alle möglichen Kombinationen aus Polymer und Initiator wurden nach der "Casting" Methode hergestellt. Dazu wurde ECN in Cyclohexanon und p-GMA in N-Methylpyrrolidon jeweils zusammen mit dem gewünschten Photoinitiator gelöst. Die viskose Lösung wurde auf glatte umrandete Glasflächen ausgegossen. Die Lösungsmittel Cyclohexanon und N-Methylpyrrolidon sind wesentlich schwerer flüchtig als die sonst bei dieser Methode häufig verwendeten Lösungsmittel Aceton oder Methylenchlorid. Aus diesem Grund zog man sie unter reduziertem Druck ab. Zurück blieben transparente polymere Filme, die je nach verwendetem

Initiator rotbraun (bei PDB und PDA), gelbbraun (bei PCIP) und klar (bei DDSB und DDSA) gefärbt waren. Es wurden Filme hergestellt mit einer Dicke zwischen $100\mu\text{m}$ und $500\mu\text{m}$ und Initiatorkonzentrationen zwischen 10^{-4} Mol/l und 10^{-1} Mol/l.

Das Polymer p-GMA wurde nach der Vorschrift in Referenz /262/ aus dem Monomer polymerisiert. Monomeres Glycidylmethacrylat wurde von der Fa. Columbia Organic Chemical Company bezogen und vor der Polymerisation in trockener Stickstoffatmosphäre destilliert. ECN und PCIP wurden von der Fa. Ciba Geigy erhalten und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Diazoniumsalze PDB und PDA wurden nach Literaturvorschrift /263/ und die Sulfoniumsalze DDSB und DDSA nach Literaturvorschrift /264/ hergestellt und jeweils wie angegeben umkristallisiert. Anthracen (Reinheit 99.9 %) wurde von der Fa. Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die zum Umkristallisieren und zur Herstellung der polymeren Filme verwendeten Lösungsmittel waren "spectroscopic grade".

Bei der Herstellung der mit Initiator und zum Teil auch zusätzlich mit Photosensibilisator dotierten Proben mußten weitgehend unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden, um eine Inhibierung der Vernetzung zu verhindern und im Fall von PDB und PDA der Empfindlichkeit der Substanzen gegen Feuchtigkeit Rechnung zu tragen. Dazu wurden die Polymere vor der Dotierung 24 Stunden unter reduziertem Druck über den Glaspunkt erhitzt und dann in trockener Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die verwendeten Lösungsmittel zur Herstellung der Proben wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet /265/. Die fertigen Filme wurden zwischen zwei, an den Rändern mit Teflonband verschlossene Objektträger gelegt, um sie während des Experiments unter atmosphärischen Bedingungen handhaben zu können, ohne daß Wasser in die Proben eindiffundiert. Alle Proben wurden dann, wenn sie nicht vermessen wurden, in trockener Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

7.3.2. Konzeption der Experimente zur Untersuchung der verschiedenen Initiator/Epoxid Systeme

Zur Untersuchung der verschiedenen Initiator/Epoxid Systeme wurden die in Kap. 6.2 beschriebenen Methoden der Absorptions (AS) - und Trans-

missionsspektroskopie (TS), der phasenmodulierten Holographie (PMH) sowie der phaseninsensitiven Holographie (PIH) verwendet. Mit Hilfe der AS wurden alle Absorptionsspektren gemessen. Daraus wurden die photochemisch erzeugten Änderungen der molaren Refraktion ΔR_{PC} nach Gl.(3.34) und (3.33) ermittelt. Die Quantenausbeuten und die photochemischen Mechanismen der Reaktionen wurden transmissionsspektroskopisch (siehe Kap. 6.2.2.2) bei den geeigneten Wellenlängen eines Argonlasers (Coherent Innova 90) und eines Kryptonlasers (Coherent Innova 100 K3) bestimmt. Der Kryptonlaser und ein HeNe Laser (NEC GLG 5700/S5702) wurden für die PMH-Messungen verwendet und nur der Kryptonlaser für die PIH-Messungen. Aus den PMH-Experimenten wurden ebenfalls die Quantenausbeuten der Reaktionen bestimmt (siehe Gl. 5.13b)) sowie die effektiven Änderungen der molaren Refraktion ΔR_{eff} (siehe Gl.(5.13a)). Aus den letzteren wurden die Gitterbildungsmechanismen ermittelt. Mit den PIH-Experimenten wurden schließlich Empfindlichkeit und Auflösung der Initiator/Epoxid Systeme gemessen sowie unterstützend zu den TS- und PMH-Untersuchungen der photochemische Mechanismus bzw. der Gitterbildungsmechanismus verfolgt.

Die Glastemperaturen der Polymerfilme wurden mittels Differentialthermoanalyse bestimmt.

7.4. Ergebnisse und Diskussion für die Systeme aus Pyrendiazoniumverbindungen und Epoxiden

7.4.1. Das photochemisch erzeugte holographische Gitter

7.4.1.1 Die experimentell ermittelten Beugungsamplituden des holographischen Gitters als Funktion der Wellenlänge

In Abb.7.7 ist die absorptionspektroskopisch verfolgte Photoreaktion von PDB in p-GMA dargestellt. Photochemische und thermische Reaktion /266/ führen zu den gleichen Produkten, nämlich Pyrenfluorid, molekularem Stickstoff und Bortrifluorid (siehe Abb. 7.2). Die Absorptionsspektren von Edukt und Produkt der Photoreaktion von PDB in ECN sowie von PDA in p-GMA und ECN stimmen bis auf geringe Abweichungen in den Extinktionskoeffizienten und den Wellenlängen der Absorptionsmaxima

weitgehend mit denen von PDB in p-GMA in Abb.7.7 überein.

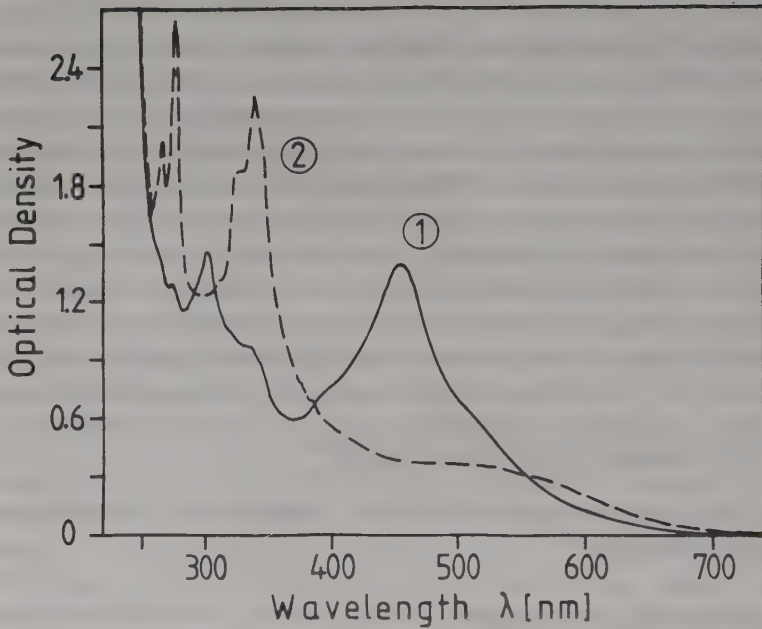


Abb.7.7 Absorptionsspektroskopisch verfolgte Photoreaktion von PDB in p-GMA
(1) vor der Belichtung, (2) nach vollendeter Photoreaktion

Abb.7.8 zeigt Transmissionskurven $U(t)$ (siehe Gl.(6.5a)) für PDB/p-GMA, die bei verschiedenen Anregungsintensitäten I aufgezeichnet wurden. Aus der Steigung jeder Kurve läßt sich die intensitätsabhängige Reaktionskonstante k errechnen. Aus der logarithmischen Auftragung von k gegen I in Abb.7.9 ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $s = 1.36$ (siehe Gl.(3.25))

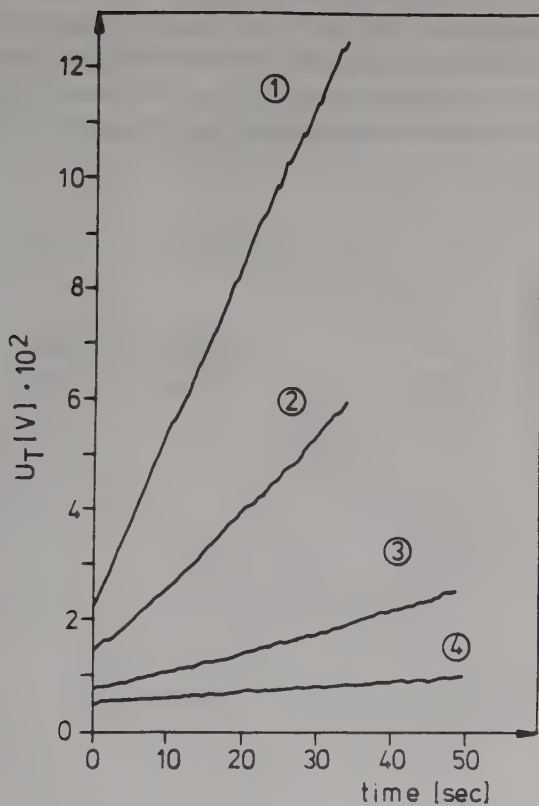


Abb.7.8 Transmissionsspektroskopisch verfolgte Photoreaktion von PDB in p-GMA bei $\lambda = 415 \text{ nm}$ bei verschiedenen Anregungsintensitäten: (1) $I = 4.02 \text{ W/cm}^2$, (2) $I = 2.90 \text{ W/cm}^2$, (3) $I = 1.75 \text{ W/cm}^2$, (4) $I = 1.15 \text{ W/cm}^2$

und somit ein Ein-Photonen Mechanismus. Die Abweichung von $s = 1$ entsteht möglicherweise aus einer Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante k auf Grund der zunehmenden Aufheizung der Probe bei hohen Intensitäten. Ähnliche Ergebnisse aus der TS wurden für die übrigen Systeme aus Aryldiazoniumverbindungen und Epoxidmatrix gefunden. Die genauen Werte für s sind in Tab. 7.3 aufgeführt.

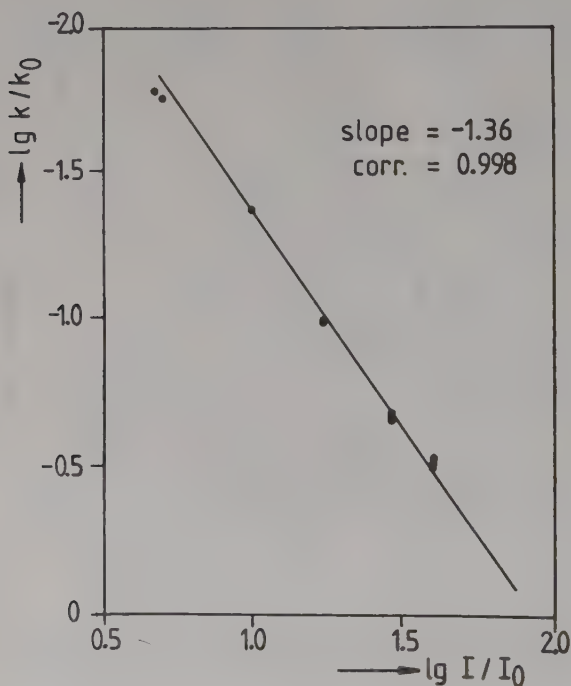


Abb.7.9 Logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante k der Photoreaktion von PDB/p-GMA k gegen die Anregungsintensität I ($k_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$, $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

Die Quantenausbeuten Φ_{TS} der Photoreaktionen von PDB und PDA in den

Tabelle 7.3

Parameter der photochemischen Reaktion von Pyrendiazoniumtetrafluorborat (PDB) und Pyrendiazoniumhexafluorarsenat (PDA) in Polyglycidylmethacrylat (p-GMA) und Kresylglycidylester ECN

	S	ϕ_{TS}	ϕ_{PMH}
PDB/p-GMA	1.36	$(2.61 \pm 0.93) \times 10^{-4}$	$(2.93 \pm 1.30) \times 10^{-4}$
PDA/p-GMA	1.13	$(1.91 \pm 0.59) \times 10^{-4}$	$(1.06 \pm 0.16) \times 10^{-4}$
PDB/ECN	1.00	$(25.89 \pm 8.69) \times 10^{-2}$	--
PDA/ECN	1.11	$(6.52 \pm 0.99) \times 10^{-2}$	--

Epoxiden p-GMA und ECN wurden entsprechend Gl.(3.21) aus den Reaktionskonstanten k ermittelt. Sie sind in Tab. 7.3 zusammengefaßt und den Quantenausbeuten aus den PMH-Messungen Φ_{PMH} (siehe Gl.(5.13b)) gegenübergestellt. Die Werte für Φ aus den beiden verschiedenen Untersuchungsmethoden zeigen eine gute Übereinstimmung. Generell ergeben sich relativ kleine Quantenausbeuten $< 1\%$ für die Photoreaktion in der Matrix p-GMA, verglichen mit denen in ECN $> 5\%$. Der Grund dafür dürfte wieder in der hohen Glasktemperatur von p-GMA, $T_g > 132^\circ\text{C}$ und dem damit verbundenen festeren Polymergerüst gegenüber der niedrigen Glasktemperatur von ECN, $T_g = 45^\circ\text{C}$ und dem entsprechend weicherem Gerüst zu suchen sein (vergleiche Kap. 6.3.2).

Aus den Absorptionsspektren von Produkt und Edukt der Photoreaktion von PDB in p-GMA wurde nach den Gl.(3.34) und (3.33) die photochemisch erzeugte Änderung der Molrefraktion ΔR_{PC} als Funktion der Wellenlänge λ berechnet. Der zugehörige Graph ist in Abb.7.10 dargestellt (durchgezogene Linie). Wie in Kap.3.3 qualitativ abgeleitet, sind die Werte für ΔR_{PC} in der Nähe von Absorptionsbanden ungewöhnlich hoch auf Grund der hohen Änderung der Extinktionskoeffizienten während der Reaktion. Aus dem Vergleich von Abb.7.7 und 7.10 erkennt man, daß jede Absorptionsbande im Spektrum, die durch die Reaktion verschwindet oder neu entsteht, zu einem Maximum und einem Minimum in der Kurve $\Delta R_{\text{PC}}(\lambda)$ führt. Daraus ergeben sich, wie aus Abb.7.10 ersichtlich, eine Reihe von Nulldurchgängen für $\Delta R_{\text{PC}}(\lambda)$.

Zwischen den Wellenlängen $\lambda = 356 \text{ nm}$ und $\lambda = 633 \text{ nm}$ wurden PMH-Messungen durchgeführt, um $\Delta R_{\text{eff}}(\lambda)$ zu ermitteln (siehe Gl.(5.13a)) und mit $\Delta R_{\text{PC}}(\lambda)$ zu vergleichen (siehe Gl.(3.40)). Aus dem Vergleich sollten eventuell auftretende Dichteänderungen in der Matrix auf Grund von Epoxidgruppenvernetzungen bestimmt werden. Überraschenderweise fand man ein unterschiedliches Verhalten von PDB/p-GMA abhängig davon, ob das holographische Gitter bei niedrigen oder bei hohen Anregungsintensitäten aufgezeichnet wurden. Zuerst sollen nun die Ergebnisse bei niedrigen Anregungsintensitäten mit den durch die Photoreaktion ausgelösten Änderungen in der Absorption des Systems PDB in p-GMA in Zusammenhang gestellt und diskutiert werden, entsprechend den theore-

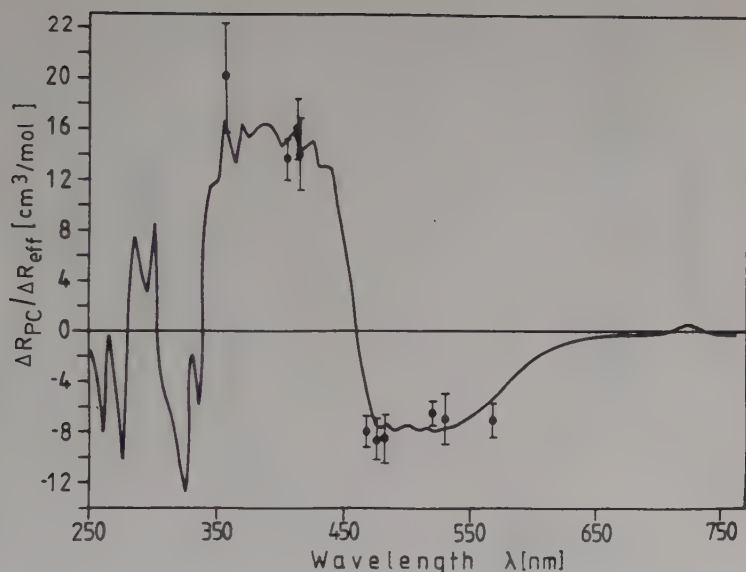


Abb.7.10 Die berechnete photochemisch erzeugte Änderung der Molrefraktion $\Delta R_{PC}(\lambda)$ in PDB/p-GMA (—) und die PMH-Meßwerte $\Delta R_{eff}(\lambda)$ (···)

tischen Überlegungen in Kap.3.3.

Die wichtigsten der dispersiven ($U_1(t)$ proportional zu $P(t)$, siehe Gl.(5.39a)) und absorptiven ($U_2(t)$ proportional zu $A(t)$, siehe Gl.(5.39b)) Wachstumskurven sind in den Abb.5.7 und 7.11 – 7.14 dargestellt. Bei 633 nm war es wegen der zu geringen Absorption von Photoprodukt und Edukt nicht möglich $A(t)$ aufzuzeichnen. Aus dem dispersiven Signal $P(t)$ in Abb.5.7 erkennt man zwei Reaktionen mit deutlich unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Dabei kann es sich sowohl um die beiden Reaktionsschritte einer Folgereaktion als auch um zwei verschiedene, parallel

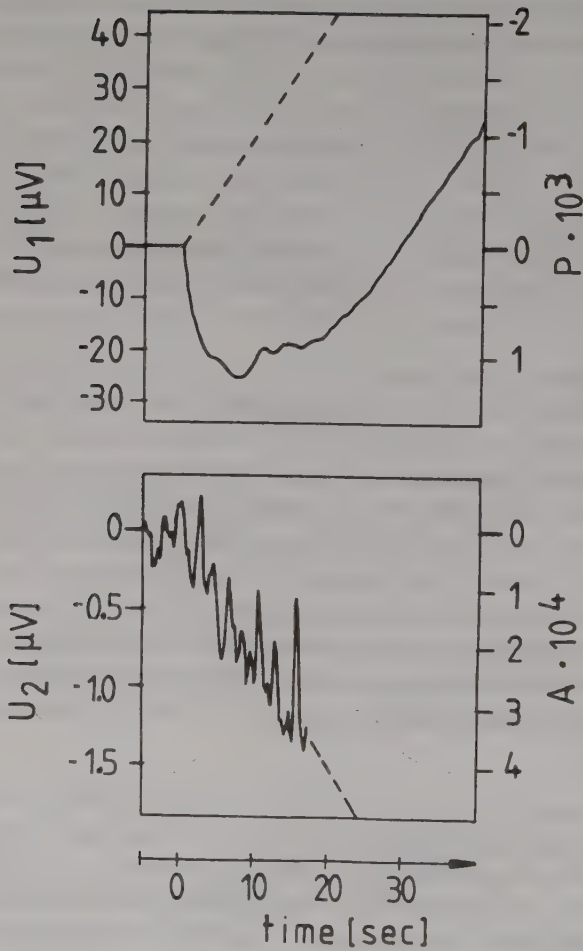


Abb.7.11 Dispersive ($P(t)$) und absorptive ($A(t)$) PMH-Gitterwachstumskurven in PDB/p-GMA bei $\lambda = 568 \text{ nm}$ (Meßkurve (—), simulierte Kurve (---))

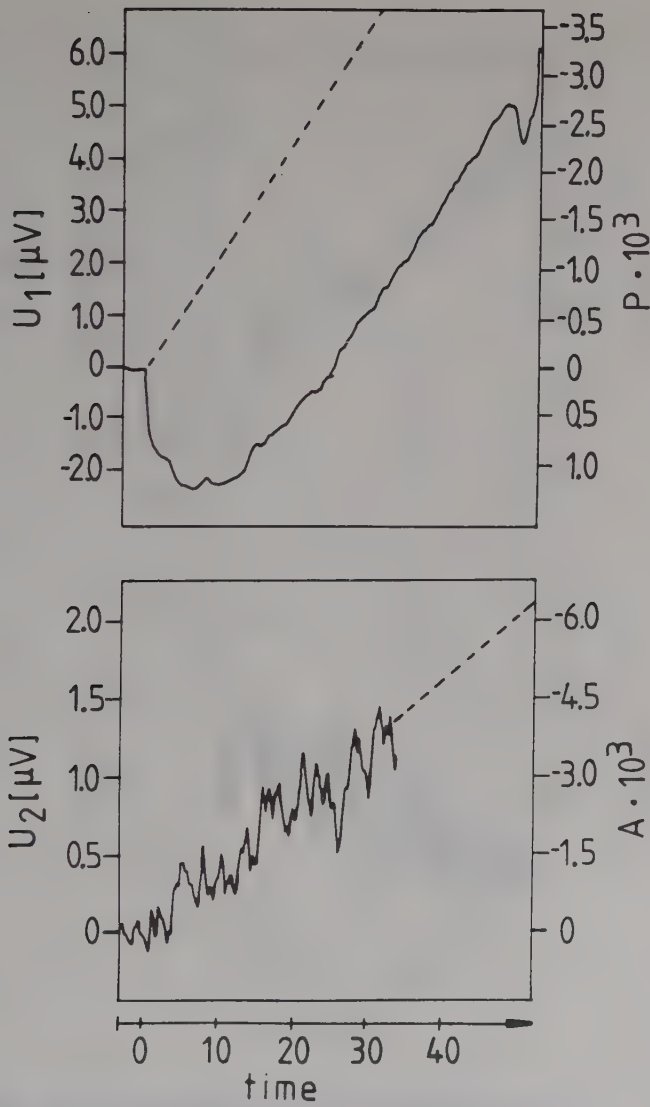


Abb.7.12 Dispersive ($P(t)$) und absorptive ($A(t)$) PMH-Gitterwachstumskurven in PDB/p-GMA bei $\lambda = 476 \text{ nm}$ (Meßkurve (—), simulierte Kurve (---))

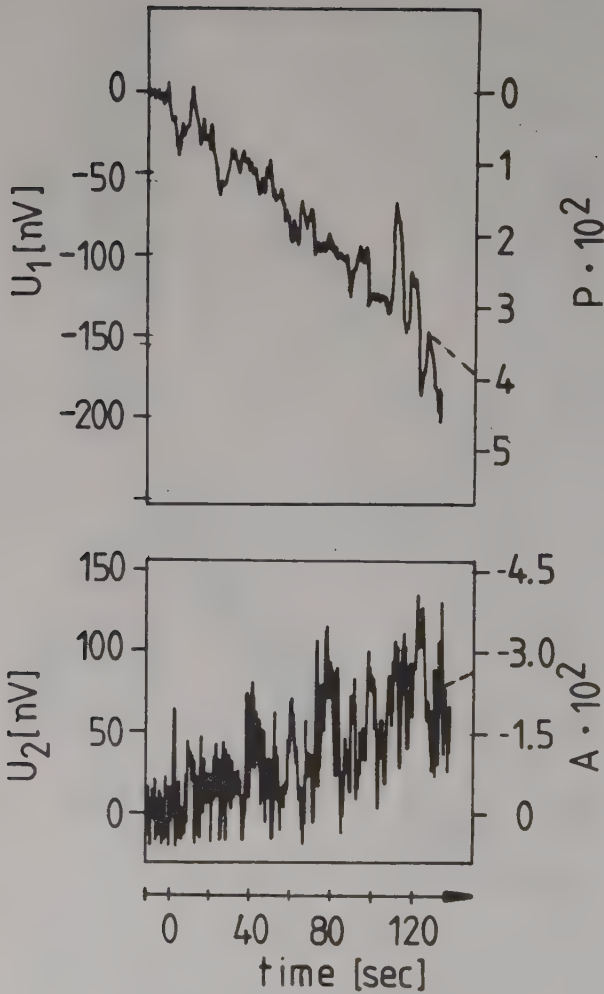


Abb.7.13 Dispersive ($P(t)$) und absorptive ($A(t)$) PMH-Gitterwachstumskurven in PDB/p-GMA bei $\lambda = 415 \text{ nm}$ (Meßkurve (—), simulierte Kurve (---))

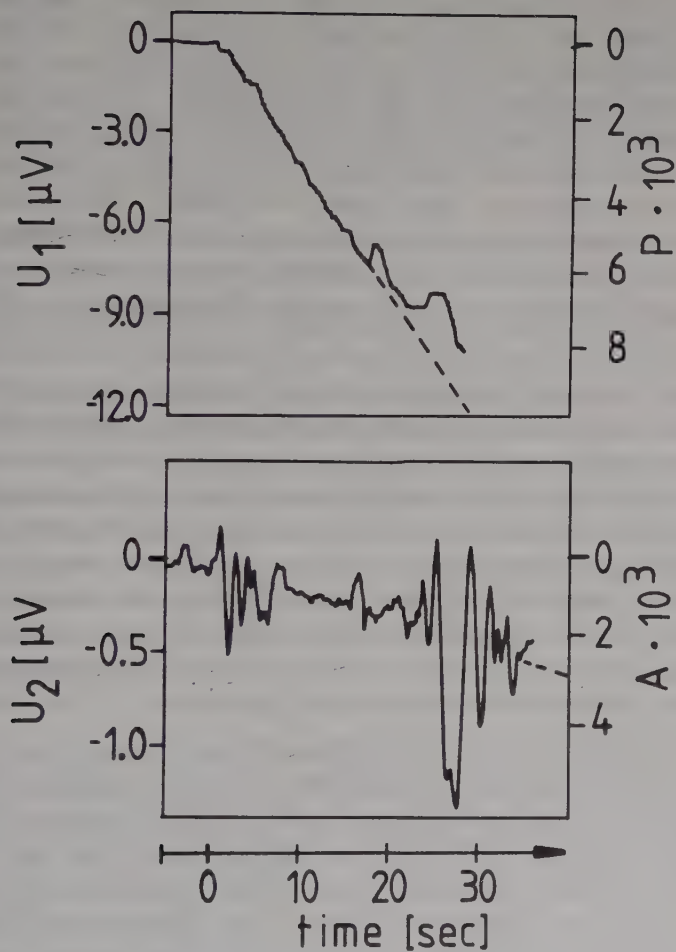


Abb.7.14 Dispersive ($P(t)$) und absorptive ($A(t)$) PMH-Gitterwachstumskurven in PDB/p-GMA bei $\lambda = 350 \text{ nm}$
(Meßkurve (—), simulierte Kurve (---))

stattfindende Reaktionen handeln. Die beiden Fälle lassen sich aus den Wachstumskurven allein nicht unterscheiden. Da man jedoch in den Absorptionsspektren keinen Hinweis auf eine Folgereaktion findet, kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit auf zwei Parallelreaktionen schließen. Die schnelle Reaktion ist vermutlich eine Photooxidation geringer Mengen Pyrenfluorid (aus thermischer Zersetzung von PDB), die zu den entsprechenden Quinonen führt. Eine solche Photooxidation wird in der Literatur beschrieben /191/. Die langsame Reaktion entspricht der Photolyse von PDB. Beide Reaktionen müssen bei 633 nm mit einem positiven ΔR_{eff} verbunden sein, da sie beide zu einer positiven Beugungsamplitude $P(t)$ führen.

Aus Abb.7.7 kann man erkennen, daß die Absorption des Systems PDB/p-GMA bei $\lambda = 568$ nm durch die Photoreaktion zunimmt. Die resultierende Beugungsamplitude des Amplitudengitters $A(t)$ ist, wie zu erwarten, positiv (siehe Abb.7.11). Die Beugungsamplitude des Phasengitters $P(t)$ ist ebenfalls zuerst positiv, erreicht ein Maximum, nimmt dann wieder ab und wird nach einem Nulldurchgang allmählich linear. Dieser Verlauf von $P(t)$ erklärt sich wieder aus den beiden parallel stattfindenden Reaktionen, Photooxidation und Photolyse. Bei 568 nm erzeugen die beiden Reaktionen jedoch ΔR_{eff} -Werte mit unterschiedlichen Vorzeichen. Die Photooxidation ist auch bei $\lambda = 568$ nm mit einem positiven ΔR_{eff} verbunden.

Für die Entwicklung eines neuen holographischen Aufzeichnungsmaterials ist jedoch in erster Linie die Photolyse von PDB in p-GMA von Interesse. Aus dieser Reaktion erwächst der zweite Teil der dispersiven Wachstumskurve mit negativem ΔR_{eff} bzw. $P(t)$ in Abb.7.11a. Ein negatives $P(t)$ bei 568 nm entspricht den durch die Reaktion verursachten Änderungen im Absorptionsspektrum (siehe hierzu auch Kap.3.3), da die Detektionswellenlänge λ langwellig von einem intensiven verschwindenden Absorptionsmaximum (bei 455 nm) und kurzwellig von einem schwachen, entstehenden Absorptionsmaximum (bei 600 nm) liegt.

Dasselbe gilt auch für $\lambda = 476$ nm. Deshalb ist $P(t)$ bei 476 nm nach dem Nulldurchgang ebenfalls negativ.

Mit $\lambda = 415$ nm gelangt man auf die kurzwellige Seite des verschwinden-

den Absorptionsmaximums (bei 455 nm) und immer mehr in den Einflußbereich der zweiten durch die Reaktion erzeugten Absorptionsbande (bei 350 nm). Damit wird $P(t)$ positiv, wie in Abb.7.13 gezeigt. $A(t)$ ist nach wie vor negativ, da die Absorption des Systems auch bei 415 nm noch abnimmt. Bei $\lambda = 415$ nm erscheint die schnelle Photooxidation nicht mehr in der dispersiven Wachstumskurve, vermutlich auf Grund einer zu geringen Änderung der Molrefraktion.

Bei $\lambda = 356$ nm schließlich, ist neben $P(t)$ auch $A(t)$ positiv (siehe Abb. 7.14), wie es sich aus den Absorptionsänderungen vorhersagen läßt.

Aus den gemessenen PMH-Wachstumskurven wurde nach Gl.(5.13b) ΔR_{eff} als Funktion der Wellenlänge bestimmt. Die Werte sind als Punkte mit den zugehörigen Fehlerbalken (Standardabweichung) in Abb.7.10 eingetragen. Man findet mit einer Ausnahme bei $\lambda = 633$ nm nicht nur qualitativ, wie oben diskutiert, sondern auch quantitativ eine außerordentlich gute Übereinstimmung zwischen der errechneten Kurve (durchgezogene Linie in Abb.7.10) und den experimentell ermittelten Werten. Bei $\lambda \approx 633$ nm sollte $P(t)$ theoretisch negativ sein und wurde positiv gemessen (siehe Abb.5.7). Da jedoch sowohl der berechnete Wert $\Delta R_{\text{PC}} = -0,83$, als auch der gemessene Wert für $\Delta R_{\text{eff}} = 0.25$ bei 633 nm sehr klein ist, ist es wahrscheinlich, daß eine geringe Dichtevergrößerung als Folge der Photoreaktion (Epoxidvernetzung) den ΔR_{eff} Wert bei 633 nm ins Positive verschiebt. Bei den übrigen Messungen bei Wellenlängen mit hohen ΔR_{PC} -Werten verschwindet diese Dichtevergrößerung bzw. der zugehörige Wert $K = 1.02 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ (Gl.(3.40)) innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments. Im Hinblick auf ein neues holographisches Aufzeichnungsmaterial bedeutet das zunächst, daß durch die Photolyse von PDB in p-GMA zwar Epoxidvernetzung und eine daraus resultierende Dichtevergrößerung ausgelöst wird. Dieser photomechanische Effekt ist jedoch zu gering, um die Empfindlichkeit des Materials in Bereichen hoher Absorptionsänderungen ausschlaggebend zu beeinflussen.

Für PDA in p-GMA wurde $K = 0.60 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ gefunden. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur, wonach BF_3 die wirksamere Lewisäure für die Epoxidvernetzung bildet, als AsF_5 /245/.

Mit Proben aus PDB und PDA in ECN konnten keine reproduzierbaren PMH- Meßergebnisse und auch keine reproduzierbaren PIH- Meßergebnisse erhalten werden. Dies läßt sich wahrscheinlich auf die zu weiche Matrix ECN zurückführen, in der es nicht gelingt, ein stabiles (auf der Zeitskala des Experiments) holographisches Gitter zu erzeugen. Hier soll etwas vorgeifend festgestellt werden, daß es auch mit den anderen untersuchten kationischen Photoinitiatoren nicht gelang, in ECN holographische Gitter zu erzeugen. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen an den Systemen mit ECN als Matrix eingestellt.

7.4.1.2 Grundsätzliche Überlegungen zum reinen photochromen holographischen Aufzeichnungsmaterial

Nach den oben angeführten Ergebnissen und deren Diskussion ist klar ersichtlich, daß PDB und PDA in p-GMA bei niedrigen Anregungsintensitäten ein annähernd reines photochromes Material (ohne Verstärkungseffekt) bilden. An dieser Stelle sollen deshalb einige prinzipielle Überlegungen zur Empfindlichkeit und zur maximal erreichbaren Beugungseffizienz in einem reinen photochromen Material angeführt werden. Nach Abb.3.10 erhält man maximale Beugungseffizienzen dann, wenn das holographische Gitter überwiegend aus einem reinen Phasengitter besteht. Ein Wert $|P/A| \geq 100$ ist bei einer Ein-Photonen Reaktion nur dann möglich, wenn die Detektionswellenlänge weit entfernt von einer Absorptionsänderung liegt. Das bedeutet entweder, daß Schreiben und Lesen des holographischen Gitters mit unterschiedlichen Wellenlängen geschehen muß, oder daß der Extinktionskoeffizient ϵ_E außerordentlich klein ist (siehe Gl.3.21). Das erstere kann für einen realen Speicherprozeß komplizierter Hologramme, d.h. die Aufzeichnung eines komplexen Interferenzmusters, nicht durchgeführt werden (Braggbedingung) und das letztere führt zu unendlich langen Belichtungszeiten.

Praktisch erreichbar sind Werte für $|P/A|$ zwischen 0 und 10, wenn wie bei der Photoreaktion der Aryldiazoniumverbindungen sehr hohe und schmale Absorptionsbanden durch die Reaktion entstehen oder verschwinden. Am Beispiel von PDB in der Matrix p-GMA sollen die erreichbaren Grenzen in der Photoempfindlichkeit in einem reinen photochromen Material genauer

betrachtet werden. In Abb.7.15 sind die tatsächlich gemessenen Werte $|P/A|$, $\eta_{\max}$ und S als Funktion der Wellenlänge im Bereich des langwelligen Absorptionsmaximum von PDB dargestellt. Konzentration und Dicke der holographischen Probe wurde so gewählt, daß $OD(0)$ im Absorptionsmaximum annähernd dem optimalen Wert aus Abb.3.10 entspricht. Aus Abb.7.15 kann man ersehen, daß die Empfindlichkeiten im Bereich von $S = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{J}$ liegen. Nun besitzt PDB in der Matrix, in der es untersucht wurde, eine ungewöhnlich kleine photochemische Quantenausbeute (siehe Tab.7.1), dafür jedoch einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten des langwelligen Absorptionsmaximums. Mit einer Quantenausbeute von einigen Prozent, wie sie für Photoreaktionen auch in fester Matrix durchaus erreichbar ist, ließe sich die Empfindlichkeit im Idealfall um weitere zwei Größenordnungen auf $S = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{J}$ erhöhen. Damit dürfte jedoch der Grenzwert für ein rein photochromes Material erreicht sein.

Aus Abb.7.15 wird außerdem deutlich, daß die maximal erreichbaren Beugungseffizienz $\eta_{\max}$ als Funktion der Wellenlänge dem Verlauf von $|P/A|(\lambda)$ folgt, während $S(\lambda)$ einen entgegengesetzten Verlauf zeigt. Das bedeutet, daß die Forderung nach hohen Empfindlichkeiten S und hohen Beugungseffizienzen $\eta_{\max}$ einander beim Ein-Photonen Material widersprechen. Beim Zwei-Photonen Material läßt sich dieses Problem, wie in Kap.4.1. gezeigt, umgehen. Der im Vergleich zum Silberhalogenidfilm geringe Empfindlichkeitsgrenzwert des reinen photochromen Materials bleibt jedoch bestehen. Ein photopolymere Material zur holographischen Aufzeichnung darf also nicht nur ein photochromes Material sein, sondern es sollte einen verstärkenden Matrixeffekt aufweisen, um gegen die konventionellen Materialien erfolgreich konkurrieren zu können. Die Empfindlichkeitserhöhung aus einem verstärkenden oder dominierenden Matrixeffekt kann zwei bis drei Größenordnungen betragen. Daneben ergibt sich als Folge eines Matrixeffekts, der sich nur auf die Änderung des Brechungsindex auswirkt, immer ein das Amplitudengitter überwiegende Phasengitter: $|P/A|$ ist also hoch. Dies wurde bereits in Kap.6 am Beispiel der photopolymeren Ein-Photonen Materialien RNO/p-Alkyl-CAC versucht, deutlich zu machen. Auch im folgenden, bei der Photoreaktion von PDB/p-GMA, die bei hohen Anregungsintensitäten von einem beträchtlichen photomechanischen Effekt begleitet wird, wird dies wieder klar

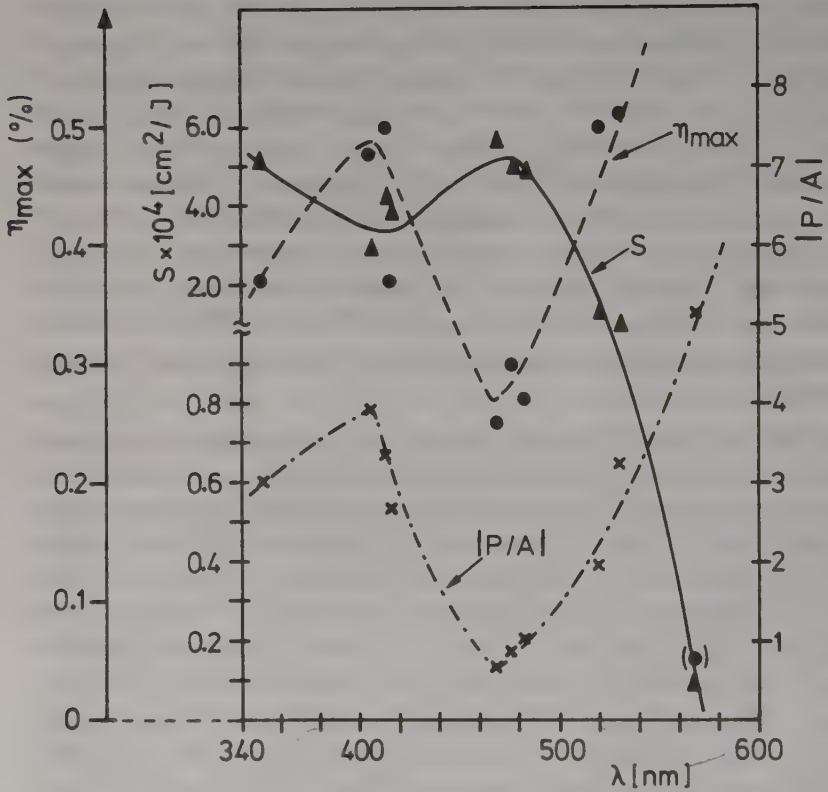


Abb.7.15 Experimentell ermittelte Werte für $|P/A|$, $\eta_{\max}$ und S in PDB/p-GMA bei niedrigen Anregungsintensitäten

erkennbar. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß ein reines photochromes Material aus prinzipiellen Erwägungen die Photoempfindlichkeit eines Silberhalogenidfilms nicht erreichen wird. Es kann natürlich trotzdem die Vorteile einer erweiterten spektralen Empfindlichkeit und einer höheren maximal erreichbaren Beugungseffizienz besitzen. Mit Hilfe eines hohen Matrixeffekt sollte die Einschränkung in der Photoempfindlichkeit zu überwinden sein.

7.4.2. Das photomechanisch erzeugte holographische Gitter

Mit Hilfe von PIH-Messungen bei $\lambda = 476 \text{ nm}$ bei verschiedenen Anregungsintensitäten sollte der photochemische Mechanismus der Reaktion von PDB in p-GMA überprüft werden (siehe Gl.3.48b). Die logarithmischen

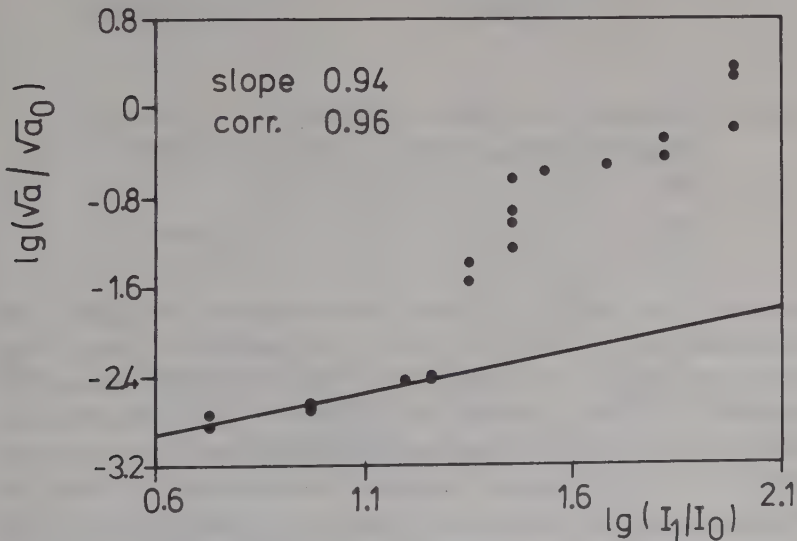


Abb.7.16 Logarithmische Auftragung von $\sqrt{a}$ gegen die Anregungsintensität I_1 für PDB/p-GMA ($\lambda = 476 \text{ nm}$, $\sqrt{a_0} = 1 \text{ sec}^{-1}$, $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

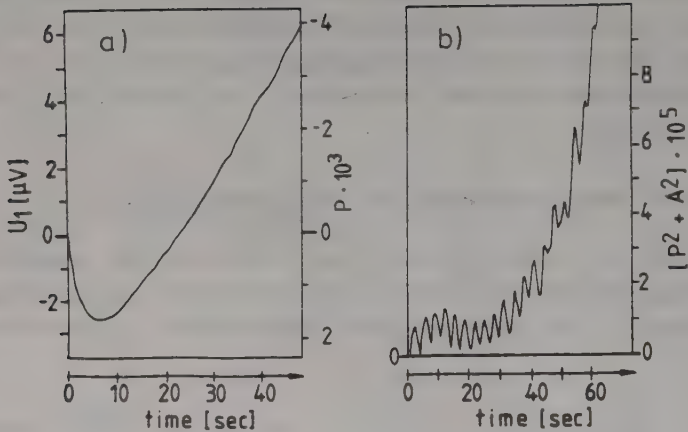


Abb.7.17 Dispersive PMH – Gitterwachstumskurve $P(t)$ und PIH – Gitterwachstumskurve $[P^2(t) + A^2(t)]$ in PDB/p – GMA bei $\lambda = 476 \text{ nm}$ und $I_1 = 9.24 \text{ W/cm}^2$

Auftragung der Steigung der PIH – Wachstumskurven $\sqrt{a}$ gegen die Anregungsintensität I zeigt den in Abb.7.16 dargestellten Verlauf. Man erkennt eine Gerade mit der Steigung $s = 0.94$ für niedrige Anregungsintensitäten bis etwa 18 W/cm^2 . Dies entspricht einem Ein – Photonen Mechanismus, wie er auch transmissionsspektroskopisch gefunden wurde (siehe Tab.7.3). Beim Übergang zu höheren Anregungsintensitäten zeigt die Kurve in Abb.7.16 einen Sprung und wächst dann – allerdings nicht mehr linear – weiter an. Zwei Beispiele der zur Berechnung der Kurve in Abb.7.16 verwendeten PIH – Wachstumskurven sind in Abb. 7.17 und 7.18 dargestellt. Für niedrige Anregungsintensitäten zeichnet man Wachstumskurven wie in Abb.7.17b auf, bei denen sich die im vorigen Kapitel diskutierte Vorzeichenumkehr der Beugungsamplitude des Phasengitters $P(t)$ (Abb.7.17a) auf Grund einer schnellen Parallelreaktion als kleines Maximum

zu Beginn der Kurve wiederfindet.

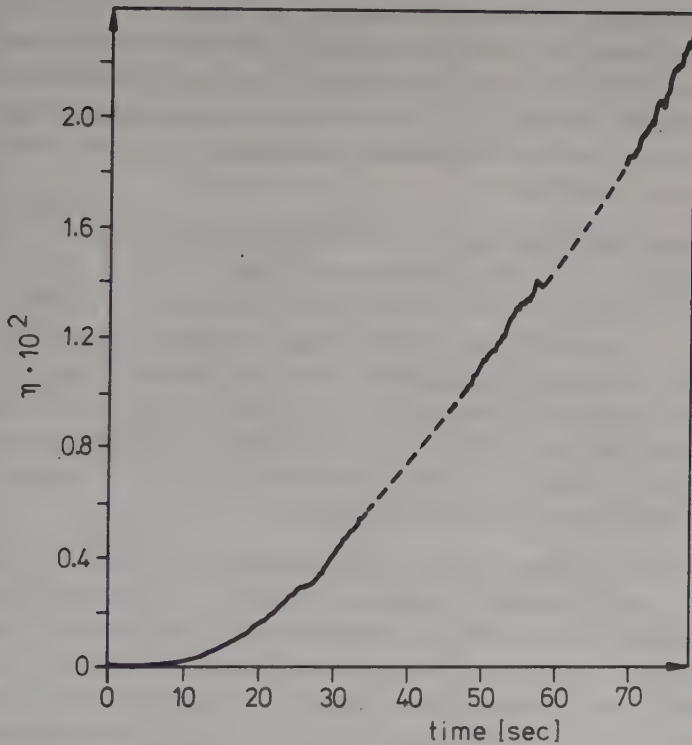


Abb.7.18 PIH – Gitterwachstumskurve $\eta(t)$ bei $\lambda = 476$ nm und $I_1 = 21.0$ W/cm² in PDB/p-GMA (— : mit Belichtung, - - - : ohne Belichtung)

Für hohe Anregungsintensitäten enthalten die PIH-Kurven dieses Maximum nicht mehr, sondern wachsen quadratisch mit der Zeit von Beginn der Aufzeichnung des holographischen Gitters an (siehe Abb.7.18). Unterbricht man die Aufzeichnung, so findet man, daß das Gitter auch im Dunkeln weiterwächst. Diese Ergebnisse führen zu der Annahme, daß erst oberhalb von einer Anregungsintensität $I_1 = 18$ W/cm² eine bestimmte Temperatur

erzeugt und überschritten wird, bei der die Epoxidvernetzung dominiert, d.h. mit den verfügbaren Epoxidgruppen während und auch noch nach der Belichtung stattfindet. Nur dann tritt ein merklicher photomechanischer Effekt auf, mit einem K -Wert, der die photochemische Änderung der Molrefraktion ΔR_{PC} in Gl.(3.40) überwiegt. Die Epoxidvernetzung ist temperaturabhängig und führt deshalb zu dem beobachteten nichtlinearen Anstieg im zweiten Teil der Kurve in Abb.7.16.

Die endgültige Bestätigung dieses Gitterbildungsmechanismus konnte aus PMH-Messungen bei Anregungsintensitäten über 20 W/cm^2 erhalten werden. Die dispersive Wachstumskurve in Abb.7.19 zeigt bei $\lambda = 476 \text{ nm}$ und bei $I_1 = 22.3 \text{ W/cm}^2$ eine positive Beugungsamplitude des Phasengitters $P(t)$ im Gegensatz zur dispersiven Kurve bei niedriger Anregungsintensität mit negativen $P(t)$ (vergleiche Abb.7.12 oder 7.17a). Die schnelle Parallelreaktion erscheint in Abb.7.19 nicht mehr getrennt von Photolyse und nachfolgender Vernetzung, da beide Reaktionen annähernd dieselbe Brechungsindexänderung pro Zeiteinheit erzeugen.

In Tab. 7.4 sind die ΔR_{PC} -Werte, die $|\Delta R_{\text{eff}}|$ und ΔR_{eff} -Werte, die K -Werte, die zugrunde liegenden relativen Dichteänderungen $\Delta \rho / (\rho_P c_E(0))$ und die zugehörigen Empfindlichkeiten S für PDB und PDA in p-GMA bei $\lambda = 476 \text{ nm}$ zusammengefaßt. Dabei wird zwischen der Aufzeichnung des holographischen Gitters bei niedrigen Anregungsintensitäten und der Aufzeichnung bei hohen Anregungsintensitäten unterschieden.

Aus Tab. 7.4. erkennt man, daß bei niedriger Anregungsintensität die Epoxidgruppenvernetzung nicht verstärkend wirkt und somit der photomechanische Matrixeffekt zu vernachlässigen ist. Die Empfindlichkeit S des Materials basiert auf der photochemisch erzeugten Änderung der Molrefraktion ΔR_{PC} und ist mit ihr eine Funktion der Wellenlänge. Insgesamt ist S relativ gering, trotz ungewöhnlich hoher ΔR_{PC} -Werte. Der Grund liegt in der geringen Quantenausbeute der Photoreaktion (siehe Tab. 7.3).

Bei hohen Anregungsintensitäten basiert S über den gesamten Wellenlängenbereich hinweg in der Hauptsache auf K , d.h. der durch die Photoreaktion von PDB oder PDA in p-GMA ausgelösten Vernetzung und

Tabelle 7.4 Charakteristische Daten für die Photoreaktion und den photomechanischen Effekt der Systeme PDB/p-GMA und PDA/p-GMA
 bei a) Anregungsintensitäten $I_1 < 20 \text{ W/cm}^2$
 b) Anregungsintensitäten $I_1 > 20 \text{ W/cm}^2$
 c) Anregungsintensität $I_1 = 239 \text{ W/cm}^2$
 (Detektionswellenlänge $\lambda = 476 \text{ nm}$)

	PDB/p-GMA ($c_E(0) = 3.4 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$ $d = 500 \mu\text{m}$)	PDA/p-GMA ($c_E(0) = 3.4 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$ $d = 500 \mu\text{m}$)
$\Delta R_{PC} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	-7.50	-6.67
$\Delta R_{\text{eff}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	a) $-(8.74 \pm 1.84)$ b) 29.60 ± 5.03	a) $-(6.13 \pm 1.41)$ b) 21.14 ± 4.65
$ \Delta R_{\text{eff}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	a) 6.90 ± 1.73 b) 31.55 ± 7.57 c) 424.0 ± 131.3	a) 7.80 ± 1.48 b) 24.33 ± 4.38 c) 275.07 ± 49.51
$K^*) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	a) -- b) 39.05 ± 9.37 c) 431.5 ± 133.8	a) -- b) 31.00 ± 5.58 c) 268.4 ± 80.5
$\frac{\Delta g}{g_{PC_E(0)}} \left[\frac{1}{\text{Mol}} \right]$	a) -- b) 0.13 ± 0.03 c) 1.49 ± 0.46	a) -- b) 0.11 ± 0.02 c) 0.92 ± 0.28
$S \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{J}} \right]$	a) $(1.29 \pm 0.32) \times 10^{-3}$ b) $(3.90 \pm 0.93) \times 10^{-3}$ c) $(4.47 \pm 1.39) \times 10^{-2}$	a) $(9.82 \pm 1.86) \times 10^{-4}$ b) $(2.03 \pm 0.37) \times 10^{-3}$ c) $(2.08 \pm 0.62) \times 10^{-2}$

*) Die K-Werte wurden aus den PIH-Ergebnissen für $|\Delta R_{\text{eff}}|$ errechnet.

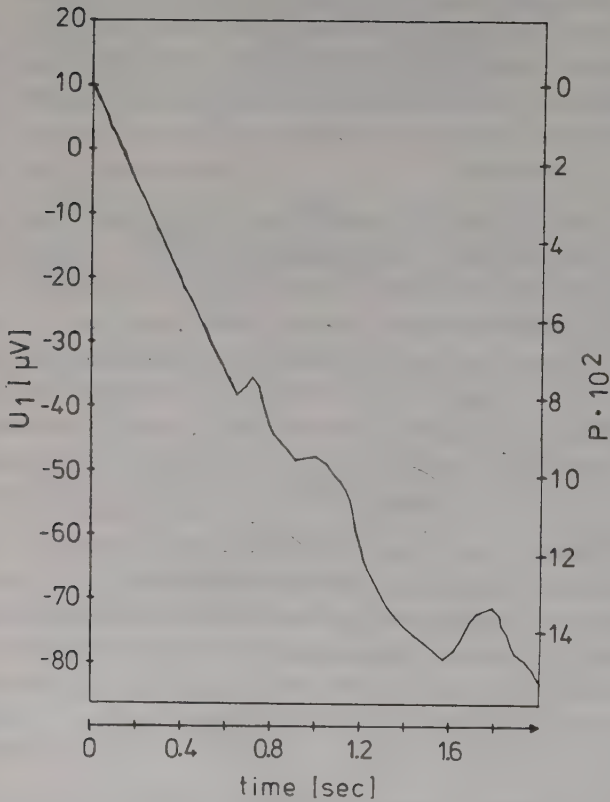


Abb.7.19 Dispersive PMH – Gitterwachstumskurve $P(t)$ in PDB/p-GMA bei $\lambda = 476$ nm und bei einer Anregungsintensität $I_1 = 22.3$ W/cm²

damit Schrumpfung der polymeren Epoxidmatrix. Die ΔR_{eff} -Werte aus den PMH-Messungen und die $|\Delta R_{\text{eff}}|$ -Werte aus den PIH-Messungen stimmen gut überein. Der Wert für K ist unabhängig von der Wellenlänge.

Die positive Dichteänderung, die bei der vollständigen Umsetzung von 1 Mol/l Initiatorverbindung erzeugt werden sollte, liegt über 10 % und für sehr hohe Anregungsintensitäten sogar über 100 %. Letzteres ist natürlich physikalisch nicht sinnvoll. Bei diesen relativ hohen Initiatorkonzentrationen oder bei längeren Beobachtungszeiten der Photoreaktion wird der photomechanische Effekt nicht mehr proportional zur Konzentrationsänderung von Photoedukt und Produkt sein. Außerdem war es nicht möglich, PDB oder PDA in Konzentrationen über 3.4×10^{-3} Mol/l in p-GMA zu lösen. Mit dieser Konzentration konnten bei hohen Anregungsintensitäten bei $\lambda = 476$ nm die in Tab.7.4 angegebenen Empfindlichkeiten für PDB/p-GMA und PDA/p-GMA erreicht werden. Verglichen mit den in Kap.6 beschriebenen, NIR-empfindlichen neuen holographischen Speicher-materialien RNO/p-Alkyl-CAC entsprechen diese Werte für S denen für photopolymere Filme aus 0.3 Mol/l RNO in p-Alkyl-CAC (siehe Tab. 6.4). RNO in p-Alkyl-CAC erzeugen (negative) Dichteänderungen, die um eine Größenordnung geringer sind und besitzen sehr viel kleinere Extinktionskoeffizienten als PDB und PDA in p-GMA. Sie müssen deshalb höher konzentriert werden, um gleiche Empfindlichkeiten S zu ergeben.

Gegenüber RNO in p-Alkyl-CAC zeigen PDB und PDA in p-GMA zwei Nachteile im Hinblick auf die Konzeption eines neuen holographischen Aufzeichnungsmaterials. PDB und PDA absorbieren nur im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums, sie sind also nicht IR-empfindlich. In Kap. 7.7 wird eine Möglichkeit aufgezeigt, die spektrale Empfindlichkeit von Diazoniumverbindungen ins IR zu erweitern. Ferner muß das holographische Gitter mit relativ hohen Intensitäten und/oder stark absorbierenden Proben erzeugt werden, um in der Probe eine genügend hohe Temperatur zu erreichen. Erst dann findet eine vollständige Vernetzung der verfügbaren Epoxidseitengruppen in p-GMA statt. Diese Schlußfolgerung stimmt mit Ergebnissen aus Experimenten zur Anwendung von Epoxiden in der Resisttechnologie überein. Lohse et al. /231/ fanden, daß zur vollständigen Vernetzung von Epoxidbeschichtungen häufig eine thermische Nachbehandlung notwendig ist. Der Versuch, ein holographisches Gitter bei niedrigen Anregungsintensitäten zu schreiben und die notwendige Verstärkung durch anschließendes Erwärmen auf 50–100 °C zu erreichen war nicht erfolgreich. Dabei wurden wohl die Epoxidgruppen sowohl in den

beleuchteten als auch in den unbeleuchteten Regionen des Interferenzmusters vernetzt. Der Grund liegt darin, daß thermische - und Photoreaktion von PDB und PDA zu denselben Produkten führen und somit beide die Epoxidvernetzung induzieren.

Im übrigen zeigen PDB und PDA in p-GMA wie RNO in p-Alkyl-Ac (vergleiche Kap.6.5) die beiden weiteren wichtigen Eigenschaften für ein photopolymeres holographisches Aufzeichnungsmaterial, nämlich eine hohe Auflösung von ungefähr 2000 Gitterperioden/mm und die Möglichkeit ein reines Phasenhologramm zu erzeugen. Letzteres erreicht man durch eine uniforme Beleuchtung des eingeschriebenen holographischen Gitters bei niedrigen Intensitäten. Damit wird die Diazoniumverbindung vollständig umgesetzt, ohne daß es zu einer merklichen Epoxidgruppenvernetzung kommt. Zurück bleibt ein reines Phasengitter, das nur auf Dichteänderungen basiert und beim Auslesen nicht mehr ausgelöscht werden kann.

7.5. Ergebnisse und Diskussion für die Systeme aus Diphenyl-2,5-Dimethylphenyl-Sulfoniuimverbindungen in Poly(glycidylmethacrylat)

Abb.7.20 zeigt die absorptionsspektroskopisch verfolgte photochemische Reaktion von DDSB in p-GMA. Das Reaktionsschema ist in Abb.7.4 dargestellt. Im Gegensatz zu den Pyrendiazoniumverbindungen PDB und PDA werden bei DDSB und DDSA nur geringe Änderungen in der Absorption durch die Photoreaktion ausgelöst und die Reaktion selbst kann nur durch UV-Licht induziert werden. Die resultierenden Parameter der photochemischen Reaktion von DDSB und DDSA in p-GMA, wie die Anzahl der mechanisch notwendigen Photonen s , die Quantenausbeuten ϕ und die photochemisch erzeugte Änderung der Molrefraktion ΔR_{PC} bei $\lambda = 338$ nm sind in Tab. 7.5a zusammengefaßt und den für die Gitterbildung verantwortlichen Parametern $|\Delta R_{eff}|(338 \text{ nm})$ und S aus PIH-Messungen und $\Delta R_{eff}(338 \text{ nm})$ und K aus PMH-Messungen gegenübergestellt. Aus Tab. 7.5a erkennt man, daß es sich um eine Photoreaktion nach einem Ein-Photonenmechanismus handelt, und daß offensichtlich ein photo-mechanischer Matrixeffekt auftritt, der zu einer Dichteverringerng der polymeren Epoxidmatrix führt. Das bedeutet, daß DDSB und DDSA in p-GMA nicht die Vernetzung der Epoxidseitengruppen induzieren, sondern

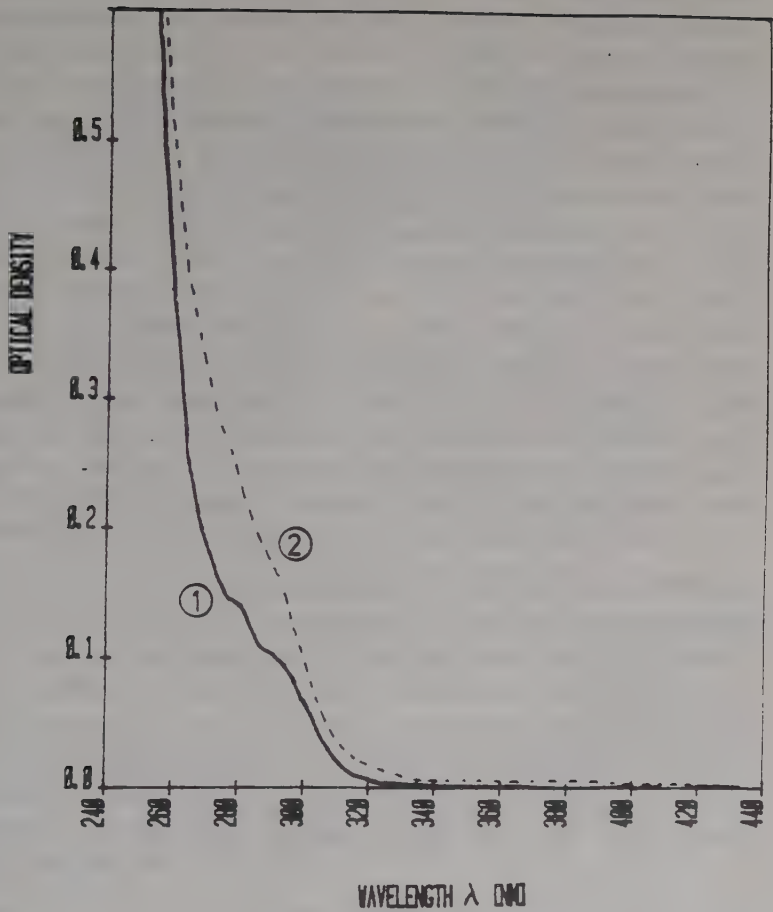


Abb.7.20 Absorptionsspektroskopisch verfolgte Photoreaktion von DDSB in p-GMA (Spektren von DDSB vor der Belichtung bei $\lambda = 338$ nm (1) und nach vollständiger Reaktion (2))

Tabelle 7.5: Charakteristische Daten für die Photoreaktion und den photomechanischen Effekt in den Materialien DDSB/p-GMA und DDSA/p-GMA
a) ohne Photosensibilisator bei $\lambda = 338$ nm
b) mit Anthracen als Photosensibilisator
(OD = 1 bei $\lambda = 350$ nm)

	DDSB/p-GMA ($c_E(0) = 0.03$ Mol/l $d = 500$ μ m)	DDSA/p-GMA ($c_E(0) = 0.03$ Mol/l $d = 500$ μ m)
s	0.92	0.99
Φ_{JS}	$(2.73 \pm 0.55) \times 10^{-3}$	$(1.54 \pm 0.42) \times 10^{-3}$
Φ_{PMH}	a) $(1.97 \pm 0.41) \times 10^{-3}$ b) $(2.44 \pm 0.44) \times 10^{-3}$	$(1.55 \pm 0.26) \times 10^{-3}$ $(1.89 \pm 0.52) \times 10^{-3}$
$\Delta R_{PC} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	0.08	0.035
$\Delta R_{eff} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	a) $-(7.0 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ b) $-(8.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$-(2.9 \pm 0.7) \times 10^{-1}$ $-(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-1}$
$ \Delta R_{eff} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	a) $(4.3 \pm 0.7) \times 10^{-2}$ b) $(8.5 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.5) \times 10^{-1}$ $(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
$K^*) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	a) $-(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-1}$ b) $-(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	$-(2.7 \pm 0.6) \times 10^{-1}$ $-(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
$S \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{J}} \right]$	a) $(3.24 \pm 0.52) \times 10^{-6}$ b) $(2.05 \pm 0.31) \times 10^{-5}$	$(2.83 \pm 0.54) \times 10^{-5}$ $(5.84 \pm 0.16) \times 10^{-5}$

*) Die K-Werte wurden aus den PIH-Ergebnissen für $|\Delta R_{eff}|$ errechnet.

einen andersgearteten Matrixeffekt auslösen. Dieser Effekt besitzt keine Schwellenenergie (Temperatur) wie die im vorigen Kapitel besprochene Epoxidgruppenvernetzung. Das zeigen die stetig verlaufenden logarithmischen Auftragungen der Steigungen der PIH-Wachstumskurven $\sqrt{a}$ gegen die Anregungsintensitäten I für DDSB/p-GMA und DDSA/p-GMA in Abb.7.21. Die Frage, warum in diesen Systemen keine Epoxidvernetzung stattfindet oder zumindest von einem anderen photomechanischen Matrixeffekt dominiert wird und welcher Art dieser Effekt ist, konnte nicht vollständig geklärt werden. Einen Hinweis geben Untersuchungen, die in der Literatur beschrieben werden /260/. Sie zeigen, daß häufig unerwünschte durch Protonen katalysierte Reaktionen neben der eigentlich beabsichtigten Epoxidgruppenvernetzung auftreten, wenn Sulfoniumverbindungen als Photoinitiatoren verwendet werden. In p-GMA ist als eine durch Protonen katalysierte Nebenreaktion eine saure Esterverseifung /266/ denkbar, die zu einer Abspaltung des Glycidylrestes und damit zu einer Ausdehnung der polymeren Matrix führt. Bereits vernetzte Stellen könnten gleichzeitig wieder getrennt werden, so daß es nicht zu einer "Nettovernetzung" kommt.

Mit den geringen Extinktionskoeffizienten, photochemischen Quantenausbeuten und dem ebenfalls geringen photomechanischen Matrixeffekt erhält man nur sehr kleine Empfindlichkeiten S für DDSB und DDSA in p-GMA (siehe Tab.7.5a). Die Extinktionskoeffizienten und damit die Werte für S lassen sich durch die Verwendung von Photosensibilisatoren, wie z.B. Anthracen geringfügig erhöhen (siehe Tab.7.5b). In Übereinstimmung mit Literaturergebnissen /242/ und dem in Abb.7.5 dargestellten Reaktionsmechanismus bleiben jedoch die Quantenausbeuten der Reaktion annähernd gleich (siehe ebenfalls Tab.7.5b).

Ferner wird, wie aus Tab.7.5b ersichtlich, auch in DDSB- oder DDSA/p-GMA-Systemen mit Anthracen als Photosensibilisator durch die Photoreaktion in etwa derselbe photomechanische Effekt in der p-GMA Matrix ausgelöst, sowohl was das Vorzeichen als auch den Wert von K angeht.

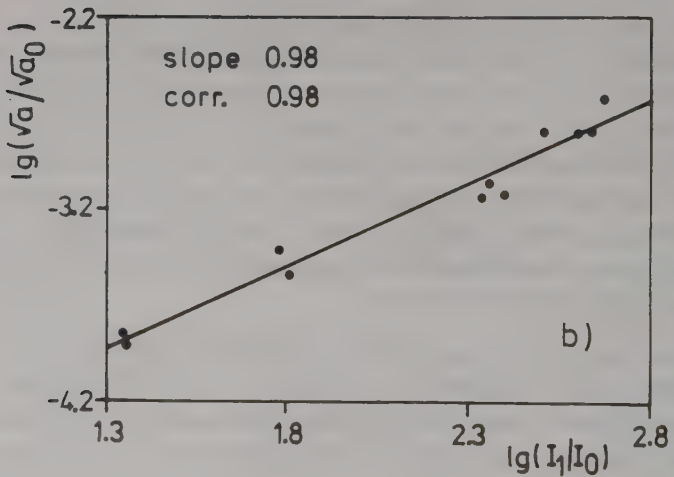
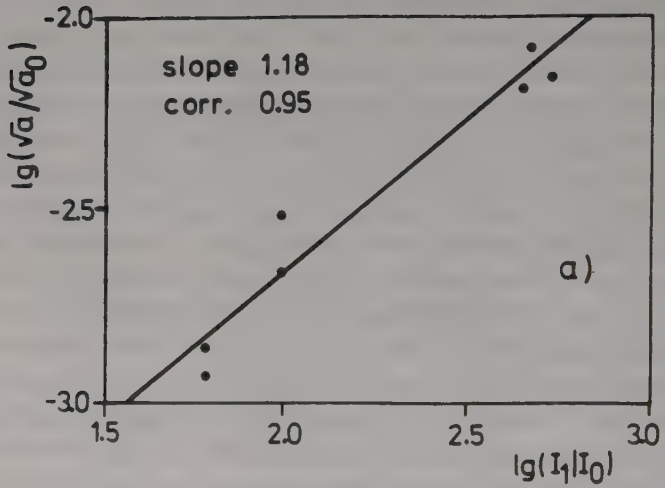


Abb.7.21 Logarithmische Auftragung von $\sqrt{a}$ gegen die Anregungsintensität I_1 für DDSB/p-GMA (a) und DDSA/p-GMA (b) ($\lambda = 338 \text{ nm}$, $\sqrt{a_0} = 1 \text{ sec}^{-1}$, $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

7.6. Ergebnisse und Diskussion für das System aus Pyren-Cyclopentadienyl – Eisen – Hexafluorophosphat in Poly(glycidylmethacrylat)

Die photochemische Reaktion von PCIP in p-GMA (siehe Abb.7.5) wurde ebenfalls absorptionsspektroskopisch verfolgt. Die Spektren von Edukt und Produkt sind in Abb.7.22 gezeigt. Die Reaktion erfolgt nach einem Ein-Photonen Mechanismus mit einer Quantenausbeute $\Phi = (5.83 \pm 1.12) \times 10^{-3}$. Der Verlauf der Funktion $\Delta R_{PC}(\lambda)$, wie er aus den in Abb.7.22 dargestellten Absorptionsspektren nach den Gl.(3.34) und (3.33) berechnet wurde, ist in Abb.7.23 gezeigt (durchgezogene Linie). Wieder wurden aus PMH-Wachstumskurven nach Gl.(5.13a) die Werte für $\Delta R_{eff}(\lambda)$ ermittelt und als Punkte in Abb.7.23 eingezeichnet. Aus dem Vergleich der experimentellen ΔR_{eff} -Werte mit den theoretisch errechneten ΔR_{PC} -Werten erkennt man, daß ein positiver photomechanischer Matrixeffekt mit $K = 0.98 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ auftritt. Der Wert von K ist von derselben Größenordnung wie der in Kap. 7.4.1 diskutierte für die Vernetzung der p-GMA Matrix mit Pyrendiazoniumverbindungen bei niedrigen Anregungsintensitäten.

Abb.7.24 zeigt eine dispersive und die zugehörige absorptive PMH-Wachstumskurve in PCIP/p-GMA bei $\lambda = 476 \text{ nm}$. Im Gegensatz zu den Systemen PDB/p-GMA und PDA/p-GMA bricht das Wachstum des holographischen Gitters ungewöhnlich schnell ab, so, als seien alle verfügbaren Epoxidgruppen in kurzer Zeit verbraucht. Dies kann jedoch nach den Ergebnissen, die in Kap. 7.4.2 beschrieben wurden, nicht der Fall sein. Der Grund für den raschen Abbruch des Hologrammwachstums ist mit hoher Wahrscheinlichkeit im Polymerisationsmechanismus durch PCIP zu suchen (siehe Abb.7.6). Damit eine Vernetzung stattfindet, müssen drei Epoxidgruppen koordinativ an die aus PCIP photochemisch gebildete Lewissäure gebunden sein. Dies ist in der festen Matrix aus p-GMA auf Grund der geringen Beweglichkeit der Reaktionsteilnehmer sicherlich nur begrenzt möglich. Aus diesem Grund entstehen in PCIP/p-GMA wahrscheinlich nur wenige "Polymerisationskeime", die sehr schnell verbraucht sind.

Im übrigen gilt für die Vernetzung in PCIP/p-GMA ebenso, wie für die Vernetzung in PDB/p-GMA und PDA/p-GMA bei niedrigen Anregungsintensitäten, daß ihr Ausmaß nur sehr gering ist. Anders als bei PDB/p-GMA und PDA/p-GMA, ist es bei PCIP/p-GMA jedoch nicht

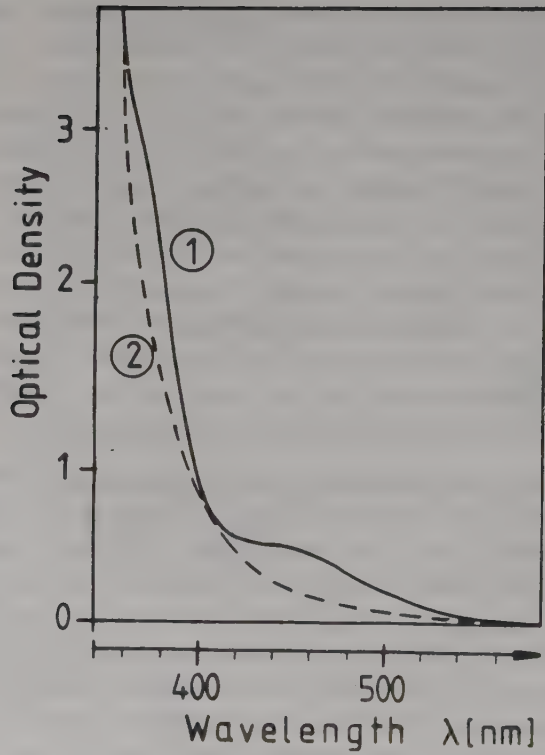


Abb.7.22 Absorptionsspektroskopisch verfolgte Photoreaktion von PCIP in p-GMA (Spektren von PCIP vor der Belichtung mit $\lambda = 476$ nm (1) und nach vollständiger Reaktion (2))

möglich durch Erhöhung der Anregungsintensitäten über einen bestimmten Schwellwert die Vernetzungsdichte zu steigern. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis beschreiben Lohse et al. /231/, daß Eisen-Aren-

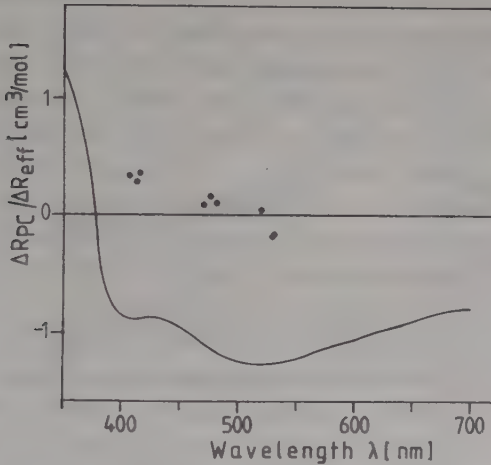


Abb.7.23 Änderung der Molrefraktion für PCIP in p-GMA (Experimentell ermittelte Werte ΔR_{eff} (•••) und berechnete Werte ΔR_{PC} (—))

verbindungen weniger reaktive Photoinitiatoren für die Epoxidvernetzung bilden und deshalb eine thermische Nachbehandlung bei relativ hohen Temperaturen (über der Glasstemperatur des vernetzten Epoxids) erfordern. Der Versuch, ein holographisches Gitter durch eine solche thermische Nachbehandlung zu verstärken, gelang nicht. Wahrscheinlich verfließt das Gitter beim Erwärmen über den Glaspunkt von p-GMA.

7.7.Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde ein neuer Weg beschrieben, auf der Suche nach photopolymeren holographischen Speichermaterialien. Erstmals konzentrierte man sich nicht nur auf die photochemisch reaktive Komponente des

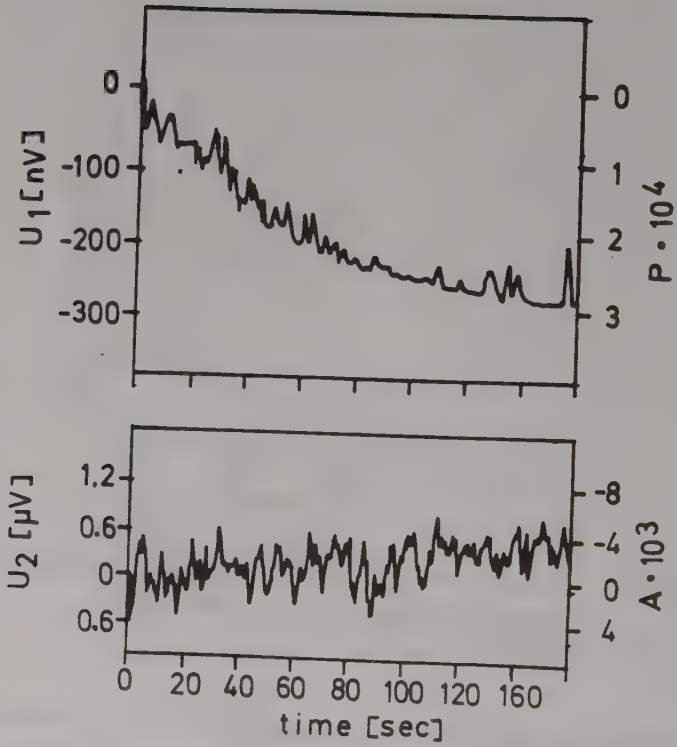


Abb.7.24 Dispersive ($P(t)$) und absorptive ($A(t)$) PMH-Gitterwachstumskurve für PCIP/p-GMA bei $\lambda = 476$ nm

neu zu entwickelnden Materials, sondern auch gezielt auf die polymere Matrix und die ihr inherenten Möglichkeiten, einen großen photo-mechanischen Effekt zu erzeugen. Dieser Matrixeffekt sollte eine Dichte-erhöhung sein, resultierend aus der Vernetzung von Epoxidgruppen. Zu ersten Untersuchungen wurden zwei epoxidgruppenhaltige Polymere bzw. Oligomere ausgewählt mit deutlichen Unterschieden in der chemischen Struktur sowie in der Glasübergangstemperatur, d.h. in der Festigkeit des Polymergerüsts. Es stellte sich heraus, daß ECN, ein oligomerer Kresylglycidylether mit einer Glasübergangstemperatur von 45 °C zu weich und zu niedrig-viskos ist, um darin stabile holographische Gitter zu erzeugen. Das Polymer p-GMA hingegen, ein Methacrylat mit Glycidyl-Seitenketten, zeigte sich als geeignet, um den beabsichtigten Matrixeffekt in deutlichem Ausmaß zu erzielen. Nichtsdestoweniger bleibt jedoch noch ein weites Feld aus möglicherweise geeigneten epoxidgruppenhaltigen Polymeren und Oligomeren, die es zu überprüfen lohnt, um die optimale Matrix aus dieser Verbindungsklasse zu finden, die die höchste Verstärkung für ein photochemisches holographisches Gitter bietet. Geeignete Polymere und Oligomere sind vielleicht Kresylglycidylether mit einer höheren Kettenlänge und damit steiferem Polymergerüst als ECN und auf der anderen Seite Copolymere aus Glycidylmethacrylat und anderen homologen Methacrylaten (z. B.: Isobutylmethacrylat /140/) mit weicherem Polymergerüst als p-GMA.

Ferner ist es notwendig, das Problem einer thermischen Nachbehandlung bei der Epoxidmatrizen genauer zu betrachten.

Von den bisher betrachteten Vertretern der Photoinitiatoren für die kationische Epoxidvernetzung zeigen die Pyrendiazoniumverbindungen PDB und PDA sehr gute Ergebnisse. Der erzielte photomechanische Matrixeffekt ist höher als alle bisher beobachteten Effekte. Zugleich besitzen Aryldiazoniumverbindungen sehr hohe Extinktionskoeffizienten. Damit sollten sich eigentlich sehr hohe Empfindlichkeiten für ein holographisches Aufzeichnungsmaterial erzielen lassen. Bei PDB und PDA wirken dem zwei Faktoren entgegen. Zum einen ist die Quantenausbeute der Photoreaktion in p-GMA ungewöhnlich klein und zum zweiten lassen sich PDB und PDA nur in geringen Konzentrationen in p-GMA lösen. So konnten bisher in

PDA/p-GMA und PDB/p-GMA nur wenig höhere Empfindlichkeiten erreicht werden als sie auch schon in den früher entwickelten photopolymeren Materialien RNO in p-Alkyl-CAC gefunden wurden (Kap.6.5, Tab.6.4). Außerdem sind PDB und PDA thermisch nicht sehr stabil und empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Aus den genannten Gründen erscheint es sinnvoll, die durch Aryldiazoniumverbindungen induzierte kationische Epoxidvernetzung weiter zu untersuchen, einmal durch Variation der Matrix, um neben dem photomechanischen Effekt auch die photochemische Quantenausbeute und die lösliche Initiatorkonzentration zu erhöhen. Auf der anderen Seite sollten verschiedene Aryldiazoniumverbindungen untersucht werden, um Initiatoren zu finden, die gegen erhöhte Temperatur und Feuchtigkeit stabil sind. Ferner ist es für eine Anwendung im Wellenlängenbereich der Halbleiterlaser aus GaAlAs notwendig, die spektrale Empfindlichkeit der Diazoniumsalze in das NIR zu erweitern (siehe Abb.7.3). Letzteres könnte durch einen hochkondensierten aromatischen Rest, wie Bisanthren /11/ oder/und durch einen aromatischen Rest mit einem geeigneten Vier-Niveau-Energieschema, wie Benzil /44/ versucht werden. Auf diese letztere Weise gelingt es vielleicht, eine Diazoniumverbindung herzustellen, die im NIR nach einem 2P4N-Mechanismus photochemisch reagiert.

Mit den Sulfoniumverbindungen DDSB und DDSA konnte keine photochemisch induzierte Vernetzung der Epoxidgruppen in p-GMA beobachtet werden. Statt dessen findet man einen negativen photomechanischen Matrixeffekt, der wahrscheinlich aus einer sauren Esterspaltung resultiert, jedoch nur geringes Ausmaß aufweist. Die Photoempfindlichkeiten für die Systeme aus DDSB und DDSA sind relativ klein, selbst wenn Photosensibilisatoren eingesetzt werden, um die Extinktionskoeffizienten bei der Schreibwellenlänge zu erhöhen. Trotzdem sollten auch Sulfoniumverbindungen nicht von der Liste der erfolgversprechenden Photoinitiatoren für eine Epoxidvernetzung gestrichen werden, solange man ihre Wirkung bei der Aufzeichnung eines holographischen Gitters nicht noch in anderen epoxidgruppenhaltigen Matrizen als p-GMA geprüft hat.

PCIP schließlich, als Vertreter der Eisen-Arenverbindungen induziert die Vernetzung der Epoxidgruppen in p-GMA langsam und in sehr geringem

Ausmaß. Aus einer sterischen Hinderung heraus ist die Verbindungsklasse der Eisen-Arene wahrscheinlich nicht als Photoinitiator für ein effizientes epoxidgruppenhaltiges holographisches Aufzeichnungsmaterial geeignet.

Am Beispiel der Diazoniumverbindungen PDB und PDA in p-GMA konnte gezeigt werden, daß eine photomechanische Verstärkung des holographischen Gitters durch Dichteerhöhung – resultierend aus der Vernetzung seitenständiger Epoxidgruppen in der polymeren Matrix – in beträchtlichem Umfang erreicht wird. Die Empfindlichkeiten der neuen Materialien zur holographischen Informationsaufzeichnung sind verglichen mit den der bisher bekannten Materialien mit am höchsten (siehe Tab.3.1) und können möglicherweise noch um einige Größenordnungen erhöht werden.

Wie bei der Photopolymerisation in Poly(alkyl- α -cyanoacrylaten) bietet sich auch hier die Möglichkeit einer chemischen Verstärkung durch die im Dunkeln stattfindende Vernetzung der Epoxidgruppen. Abb.7.25 demonstriert die Empfindlichkeitsverbesserung um den Faktor 10, wenn man diese Dunkelreaktion dahingehend ausnutzt, daß man nur die minimal notwendige Zeit belichtet und das holographische Gitter im Dunkeln anwachsen läßt.

Das holographische Gitter in den Diazoniumverbindung/Epoxid Systemen kann durch uniforme Beleuchtung bei niedrigen Anregungsintensitäten (=photochemisches Ausbleichen) so fixiert werden, daß ein reines Phasengitter zurückbleibt, ohne daß die Beugungsamplitude reduziert wird. Eine Erweiterung der spektralen Empfindlichkeit der Diazoniumverbindungen in das NIR sollte möglich sein.

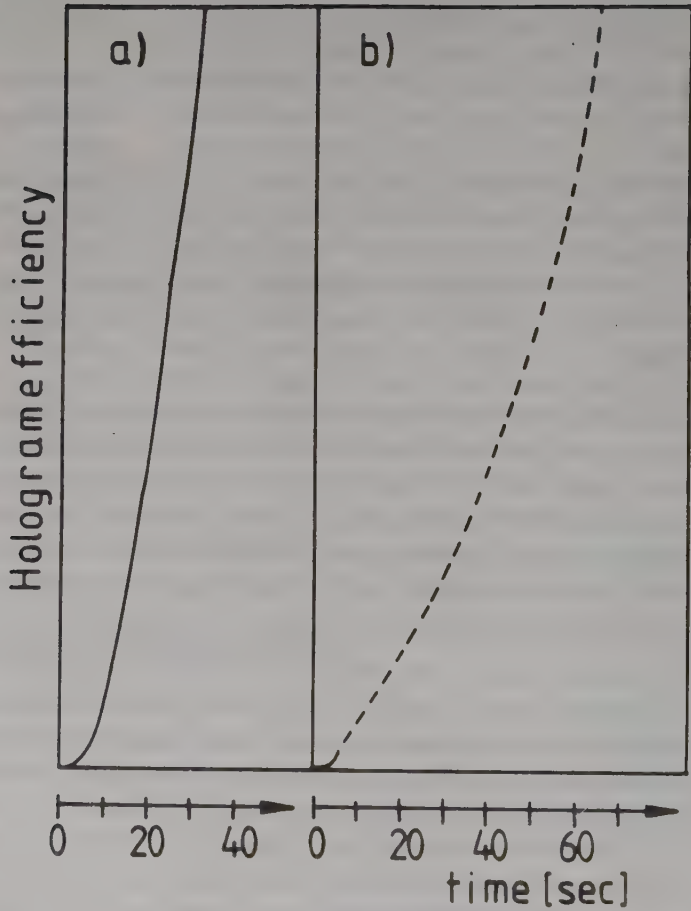


Abb.7.25 Zwei PIH – Gitterwachstumskurven für PDB/p – GMA bei einer Anregungsintensität $I_1 = 25 \text{ W/cm}^2$
a) bei durchgehender Belichtung
b) bei nur anfänglicher Belichtung
(— belichtet, - - - nicht belichtet)

8. Kationisch induzierte Spaltungsreaktionen zur photomechanischen Verstärkung durch Dichteverringering

8.1 Die Photodepolymerisation von Poly(phthalsäuredialdehyd)

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Untersuchungen und Ergebnisse zur Photovernetzung von Epoxidgruppen und der resultierenden photomechanischen Verstärkung durch Dichteerhöhung legen es nahe, zu versuchen, eine photomechanische Verstärkung durch Dichteverringering über eine photochemisch induzierte Depolymerisation zu erlangen.

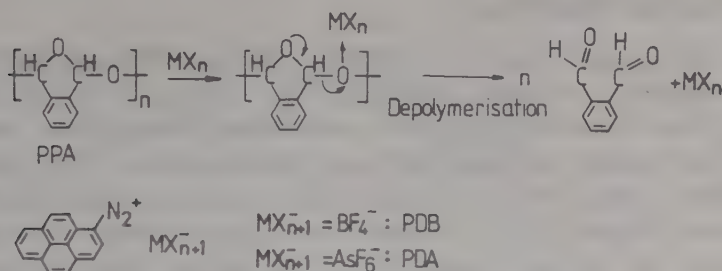


Abb.8.1 Reaktionsschema der kationisch induzierten Depolymerisation von Poly(phthalaldehyd) (PPA) am Beispiel der Depolymerisation mit den Aryldiazoniumverbindungen PDB und PDA

Aldehyde polymerisierten nach einem anionischen oder kationischen Mechanismus in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion und depolymerisieren häufig bereits bei Raumtemperatur [267,268]. Führt man jedoch bei der Polymerisation geeignete Kettenendgruppen ein, so lassen sich insbesondere bei aromatischen poly-Dialdehyden thermisch stabile (150°C) Produkte erhalten, die im Gegensatz zu ihren aliphatischen Homologen auch in organischen Lösungsmitteln gelöst werden können. Polyphthalsäuredialdehyd (PPA) wurde bereits im Hinblick auf eine Verwendung als Photoresist untersucht [268]. Mit einer Endgruppe ist er thermisch stabil und depolymerisiert erst nach Abspaltung der Endgruppe, katalysiert durch eine

starke Broensted- oder Lewissäure (siehe Abb. 8.1). Damit wird die mögliche Eignung von PPA als Matrix für ein neues holographisches Aufzeichnungsmaterial deutlich. Wieder löst ein einziger photochemischer Vorgang eine Kettenreaktion aus, d.h. eine chemische Verstärkung sollte vorliegen. Außerdem sollte die Depolymerisation mit hohen Dichteänderungen, also einer hohen photomechanischen Verstärkung verbunden sein. Möglicherweise ist jedoch das Ausmaß der Depolymerisation so groß, daß kein stabiles holographisches Gitter erhalten werden kann. Diese Frage sollte untersucht werden.

8.2. Stand der Untersuchungen

PPA wurde nach Vorschrift in Referenz /267/ aus Phtalsäuredialdehyd polymerisiert. Der monomere Dialdehyd wurde von der Fa. Aldrich bezogen und vor der Verwendung aus Ligroin umkristallisiert. Methylenchlorid wurde nach dem üblichen Verfahren /265/ durch Destillation über Calciumhydrid getrocknet. Destilliertes $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis von Professor H. Nöth, Institut für Anorganische Chemie, Universität München, zur Verfügung gestellt. Pyridin und Methanol wurden ebenfalls von der Fa. Aldrich geliefert und vor der Verwendung in trockener Stickstoffatmosphäre destilliert.

Die photopolymeren Proben wurden nach der Casting-Methode hergestellt, wie in Kap.4.3 und 7.3.1. beschrieben. Als Lösungsmittel diente trockenes Methylenchlorid. Die fünf in Kap. 7.3.1. genannten Verbindungen PDB, PDA, DDSB, DDSA und PCIP wurden wechselweise als Photoinitiatoren verwendet. PPA zersetzt sich langsam unter Einfluß von Luftfeuchtigkeit. Deshalb wurden die photopolymeren Filme wieder zwischen verschlossene Objektträger gelegt (siehe Kap. 7.3.1) und die auf diese Weise hergestellten Proben in trockener Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Als Untersuchungsmethoden wurden AS, TS, PMH und PIH, wie in Kap. 7.3.2 beschrieben, verwendet.

Die Absorptionsspektren von Produkt und Edukt der photochemischen Reaktion in PPA gleichen für alle Photoinitiatoren denen in p-GMA (siehe Kap. 7.4.1, 7.5 und 7.6). Die Reaktionen verlaufen nach einem

Tabelle 8.1 Photochemische Quantenausbeuten in PPA

ϕ_{TS}	
PDB/PPA	$(25.89 \pm 8.69) \times 10^{-2}$
PDA/PPA	$(6.52 \pm 0.99) \times 10^{-2}$
DDSB/PPA	$(1.15 \pm 0.12) \times 10^{-1}$
DDSA/PPA	$(1.22 \pm 0.30) \times 10^{-1}$
PCIP/PPA	$(1.45 \pm 0.70) \times 10^{-1}$

Ein-Photonen Mechanismus. Aus der TS-Untersuchung wurden die Quantenausbeuten der Photoreaktionen bestimmt. Sie sind in Tab. 8.1 zusammengefaßt. Die photochemischen Quantenausbeuten in PPA sind beträchtlich höher als in p-GMA, da PPA eine sehr viel weichere Matrix bildet und somit eine erhöhte Beweglichkeit aller, an der Reaktion beteiligten Moleküle erlaubt.

Mit PIH-Messungen konnten mit PDB, PDA, DDSB und DDSA in PPA keine holographischen Gitter beobachtet werden. Bei den PMH-Messungen wurde bei PDA und PDB bei $\lambda = 476$ nm ein beginnendes Phasengitter beobachtet, das zu Beginn wie in p-GMA, aus der schnellen Photooxidation entsteht (siehe Abb. 8.2). Dieses Phasengitter weist deshalb

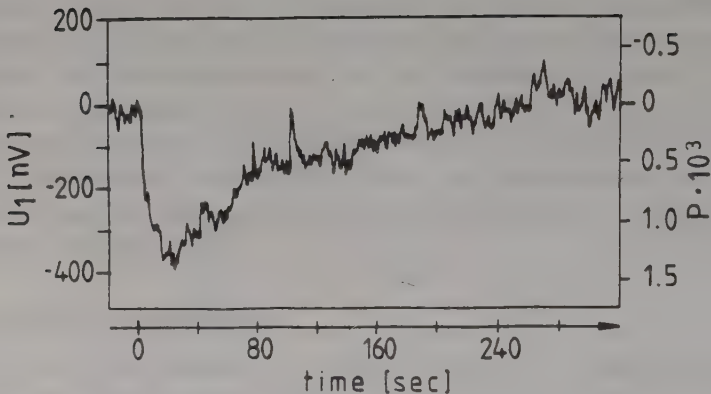


Abb.8.2 - Dispersive PMH – Gitterwachstumskurve $P(t)$ für PDB/PPA bei $\lambda = 476 \text{ nm}$

zunächst eine positive Beugungsamplitude $P(t)$ auf, die nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnimmt und die Nulllinie erreicht, nachdem die photolytische Reaktion von PDB für die Bildung von $P(t)$ dominierend wird. Soweit entspricht der Verlauf von $P(t)$ im System PDB/PPA dem Verlauf in PDB/p – GMA (siehe Abb.7.12). Im Gegensatz zu PDB/p – GMA findet jedoch kaum ein weiteres Wachstum von $P(t)$ in PDB/PPA statt und $P(t)$ bleibt Null oder wächst nur wenig über Null hinaus (siehe Abb. 8.2). Dieses Verhalten von $P(t)$ spricht für ein rasches Zerfallen des holographischen Gitters mit zunehmender Photolyse von PDB, d. h. zunehmender Depolymerisation von PPA. Die Polymerketten werden offensichtlich bis in die nichtbeleuchteten Regionen des Interferenzmusters hinein zerstört. Eine Erhöhung des Gitterabstandes Λ über den Einfallswinkel θ (siehe Gl.(3.5)) brachte keine Verbesserung der Ergebnisse. Bei den anderen Photoinitiatoren in PPA zeigte sich dasselbe Verhalten.

Nach den oben beschriebenen Ergebnissen ist der Verstärkungsmecha-

nismus in PPA zu effizient und führt zur Zerstörung des holographischen Gitters bevor es auf der Zeitskala des Experiments detektiert werden kann. Trotzdem sollte der Gedanke an eine photomechanische Verstärkung durch Dichteverringering mit gezielten Spaltungsreaktionen nicht aufgegeben werden. In einer nächsten Untersuchung könnte man sich auf die photochemisch kataylierte Abspaltung von Seitenketten beschränken, ohne die Hauptkette des Polymers anzugreifen. Eine dazu geeignete polymere Verbindung ist vielleicht Poly(t-Butoxycarbonyl-Hydroxystyrol), das unter Katalyse von starken Säuren seine Butoxycarbonyl-Seitenkette verliert und zu Isobuten, Kohlendioxid und Poly(hydroxystyrol) reagiert /268/.

9. Flüssigkristalline Polysiloxane (LCPS) zur optischen Speicherung

Flüssigkristalline Phasen sind definiert durch die regelmäßige ein – oder zweidimensionale Anordnung ihrer molekularen Bausteine /269,270/. Sie sind thermodynamisch stabile, in vielen Eigenschaften anisotrope Substanzen. Flüssigkristalline Phasen wurden ursprünglich bei organischen Verbindungen mit hoher Anisotropie der Polarisierbarkeit knapp über dem Schmelzpunkt, also bei Flüssigkeiten, beobachtet. Inzwischen konnte gezeigt werden /47,49,271 – 273/, daß man die organischen Moleküle auch in Polymer-

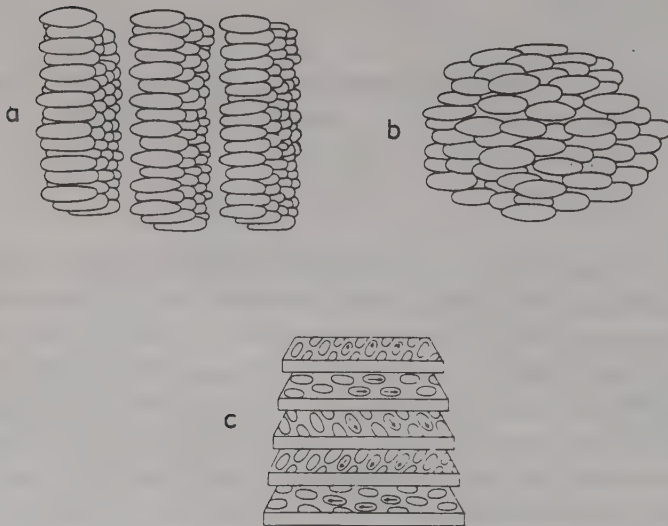


Abb.9.1 Schematische Darstellung von a) smektischen, b) nematischen und c) cholesterischen flüssigkristallinen Phasen /269/

gerüste einbauen kann. Die Orientierung der für die Flüssigkristallbildung verantwortlichen (mesogenen) Gruppen im Polymer erfolgt in der Regel oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g . Beim Abkühlen unter T_g wird dann der flüssigkristalline Zustand eingefroren. Es entstehen feste flüssigkristalline Phasen.

Je nach Anordnung der molekularen Bausteine unterscheidet man nematische (Parallelorientierung der Längsachsen der mesogenen Gruppen), smektische (regelmäßige Schichtanordnung) und cholesterische Flüssigkristalle (helixartige Schichtstruktur). Schematische Darstellungen der Strukturmodelle der drei Gruppen sind in Abb.9.1 gezeigt. In jedem Fall hängen Art der flüssigkristallinen Phase und Molekülbau der mesogenen Verbindung oder Gruppe eng zusammen /274-276/. Cholesterische Flüssigkristalle entstehen vor allem aus Cholesterinderivaten. Sie sind optisch aktiv mit einem ungewöhnlich hohen spezifischen Drehvermögen und reflektieren zirkular polarisiertes Licht selektiv bei einer Wellenlänge, die der Ganghöhe der Helix entspricht /76,269,270/.

Die Ordnung in flüssigkristallinen Phasen kann häufig durch elektrische Felder beeinflusst werden. In der Folge ändern sich optische Eigenschaften wie Transparenz, Lichtstreuung, Doppelbrechung oder Farbe. Aus diesem Grund gelangen Flüssigkristalle hauptsächlich im Bereich der Elektrooptik zur Anwendung. Am bekanntesten sind die elektro-optischen Anzeigesysteme auf der Basis von Flüssigkristallen.

Seit einiger Zeit rücken flüssigkristalline Phasen auch im Hinblick auf (reversible) optische Speicherung in den Blickpunkt des Interesses /47-50,277/. In dieser Arbeit wurde die Eignung von cholesterischen flüssigkristallinen Polysiloxanen zur optischen Permanentenspeicherung untersucht. Dabei erhoffte man sich, photochemisch induzierte Um- oder Desorientierungen der mesogenen Gruppen zu erzeugen. Dies sollte dann zu einem kollektiven Effekt führen, bei dem ein umorientiertes Molekül auf Grund von Dipolwechselwirkungen ganze Gruppen mit sich reißt, also einem optisch induzierten Fredericksz Übergang /198/. So wurde versucht, eine Verstärkung des reinen photochemischen Gitters über eine hohe Änderung des anisotropen Brechungsindex (der zirkularen Doppelbrechung, siehe Abschnitt 3.2.3) zu erreichen. Das holographische Gitter sollte dann

überwiegend aus einem anisotropen Phasengitter bestehen, in dem die Beugungseffizienz von der Polarisierung des Detektionsstrahls abhängt. Dies ist vorteilhaft ausnutzbar, wenn man zum Beispiel durch schnelle Schaltung der Polarisierung des Detektionsstrahls, etwa mit einer Pockelszelle, das holographische Gitter für den Detektionstrahl stärker oder schwächer wirksam werden läßt. Es entsteht ein schneller holographischer Schalter.

9.1 Ergebnisse und Diskussion der holographischen Gitterexperimente

Cholesterische flüssigkristalline Polysiloxane (LCPS) wurden von der Fa. Consortium für Elektrochemische Industrie erhalten. Ihre allgemeine Strukturformel ist in Abb.9.2 gezeigt [271–273]. Photochemisch aktive Verbindungen können entweder durch direkten Einbau (R' in Abb.9.2) oder durch Zusatz von bis zu 10 % (Gewichtsprozent) in die LCPS eingebracht werden ($R' = I$ in Abb.9.2). Die so dotierten LCPS wurden bis zu ihrem Klärpunkt $T_K \approx 170^\circ\text{C}$ erwärmt und auf diese Weise auf Substraten aus Glas oder Poly(ethylenterephthalat)–Folie orientiert. Es konnten Schichten mit

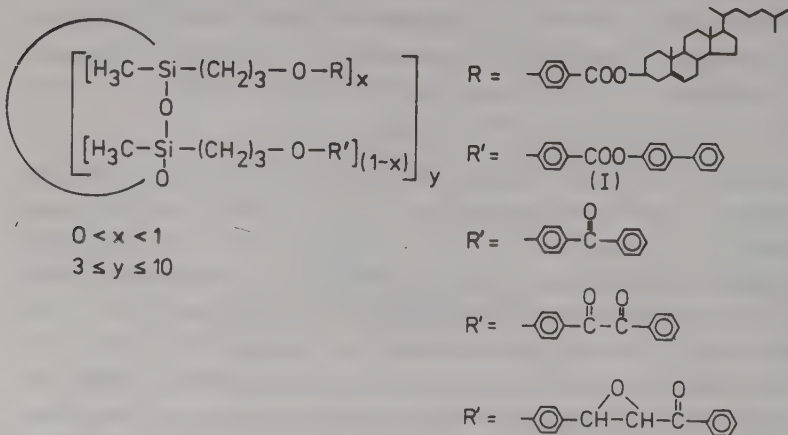


Abb.9.2 Chemische Struktur von LCPS und der zugefügten photo-reaktiven Verbindungen

einer Dicke $d \approx 20 \mu\text{m}$ erzeugt werden. Diese Schichten wiesen eine Reflektivität für rechts-zirkular polarisiertes Licht von wenigstens 80 % auf. Je nach Ganghöhe der Helixstruktur der LCPS, die chemisch über den Parameter x in LCPS leicht variiert werden kann (siehe Abb.9.2), reflektieren die LCPS Licht vom sichtbaren bis zum NIR-Spektralbereich.

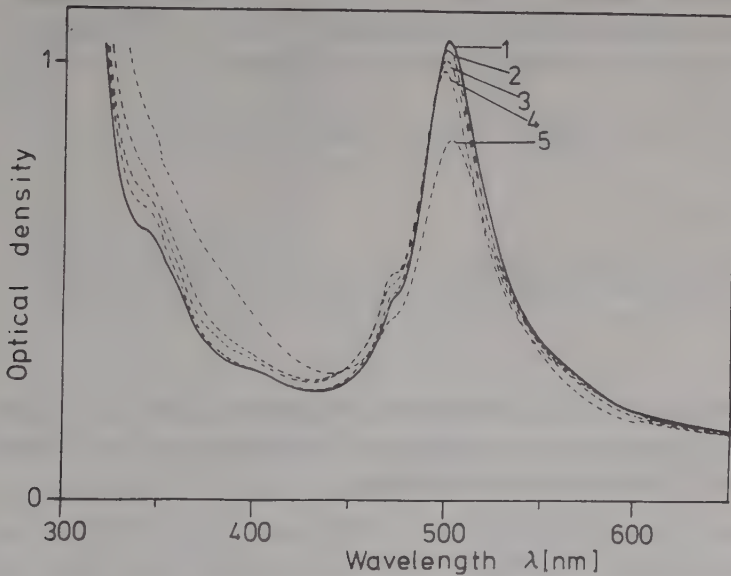


Abb.9.3 Absorptionsspektroskopisch verfolgte Photoreaktion von BP in LCPS bei einer Anregungsintensität $I = 0.3 \text{ W/cm}^2$ vor der Belichtung (1), nach 2 sec (2), 12 sec (3) und 72 sec (4) und nach 1h Belichtung bei $\lambda = 350 \text{ nm}$

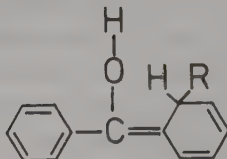
Am Beispiel von LCPS, dotiert mit Benzophenon (BP), werden im folgenden

die Ergebnisse der holographischen Gitterexperimente geschildert und diskutiert. Sie gelten qualitativ für alle untersuchten Systeme aus LCPS und photoreaktiver Komponente (siehe Abb.9.2). Auch die Unterschiede in den quantitativen Werten sind nur gering.

Abb.9.3 zeigt ein Absorptionsspektrum einer 20 μm dicken LCPS/BP Schicht. Die Bande bei 500 nm entsteht aus der Reflexion der Flüssigkristalle. Bestrahlt man die LCPS Probe mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 350 \text{ nm}$ unterhalb einer Schwellenintensität $I^{\text{TH}} = 7,9 \times 10^{-9} \text{ W}/\mu\text{m}^2$, so findet die bekannte Photoreaktion von BP statt [86,288].



LAT = light absorbing transient:



Diese Reaktion ist absorptionspektroskopisch am Anwachsen der typischen Absorptionsbande des LAT bei 350 nm erkennbar. Die LCPS flüssig-kristalline Phase bleibt weitgehend erhalten.

Übersteigt die Anregungsintensität die Schwelle, dann wird die cholesterische Struktur der LCPS durch die Photoreaktion von BP innerhalb von wenigen Sekunden vollständig zerstört. Die LCPS Probe wird am Beleuchtungsort isotrop. Die "Reflexionsbande" im Absorptionsspektrum von LCPS/BP verschwindet, wie in Abb.9.4 gezeigt. Eine thermische Reorientierung durch Aufheizen der Probe bis zum Klärpunkt ist nicht möglich.

Der folgende Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen, um diese Ergebnisse zu erklären. Während der Photoreaktion von BP wird zunächst das Ketylradikal $\text{BPH}^\bullet$ erzeugt. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, die durch Absorption und strahlungslose Relaxation entsteht, sind Ketylradikal und Matrix so beweglich, daß es zwischen beiden zu einer Reaktion kommt, die die Helixstruktur der LCPS zerstört. Plausibel erscheint, daß diese Reaktion an den Cholesteringruppen der LCPS angreift.

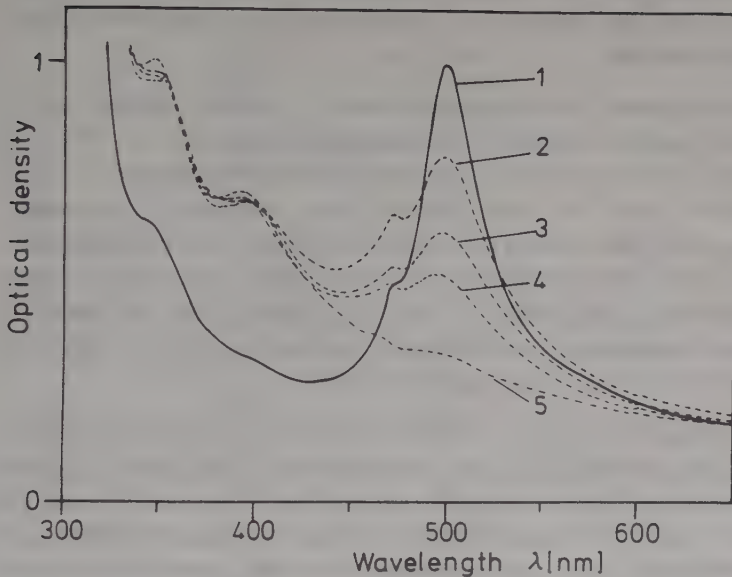


Abb.9.4 Absorptionsspektroskopisch verfolgte Photoreaktion von BP in LCPS bei einer Anregungsintensität $I = 1.7 \text{ W/cm}^2$ vor der Belichtung (1), nach 2 sec (2), 4 sec (3), 6 sec Belichtung (4) und nach vollendeter Reaktion (5)

Blindproben aus reinem LCPS absorbieren ebenfalls bei 350 nm, zeigen jedoch erst bei deutlich höheren Schwellenintensitäten allmählich eine Verschiebung der "Reflexionsbande" im Absorptionsspektrum hin zu kürzeren Wellenlängen. Im Gegensatz zu den dotierten LCPS ist in reinen LCPS eine thermische Reorientierung weitgehend, jedoch nicht vollständig möglich. Aus diesem Grund dürfte die Desorientierung in reinen LCPS zum größten Teil thermisch induziert sein. Die thermische Desorientierung führt zu der beobachteten Verschiebung der "Reflexionsbande", ist reversibel und

wurde bereits in der Literatur beschrieben /270/. Zusätzlich findet möglicherweise eine Photo-Fries-Umlagerung /10/ als irreversibler Prozeß in reinen LCPS statt.

Die holographischen PIH-Gitterexperimente in LCPS/BP wurden, wie in Abb. 3.9 gezeigt, mit einer Anregungswellenlänge $\lambda_e = 350$ nm (Kryptonlaser, Coherent 3000 K) und einer Detektionswellenlänge $\lambda = 633$ nm (HeNe Laser, NEC GLG 5700/S 5702) durchgeführt. Es konnten holographische Gitter erzeugt und beobachtet werden. Die Empfindlichkeiten wurden nach Gl.3.51 berechnet und sind zusammen mit den maximal erreichten Beugungseffizienzen in Tab. 9.1 aufgeführt. Abhängig davon, ob die Anregungsintensität unterhalb oder oberhalb der Schwelle lag, sind deutliche Unterschiede in den Werten erkennbar.

Das holographische Gitter in LCPS/BP besteht bei Anregungsintensitäten oberhalb der Schwelle aus einem dominierenden Phasengitter und einem "Reflexionsgitter". Letzteres resultiert aus der Zerstörung der Fähigkeit zur Reflexion in den Interferenzmaxima. Maximale Beugungseffizienzen und Empfindlichkeiten wurden dann gemessen, wenn der Detektionsstrahl rechts zirkular polarisiert war. Aus dem Vergleich der gemessenen Werte $|\Delta R_{\text{eff}}|$ mit dem ΔR_{PC} -Wert aus der reinen Photoreaktion von BP, der nach den Gl.(3.34) und (3.33) berechnet wurde und ebenfalls in Tab. 9.1 angeführt ist, läßt sich nach Gl.(3.45a) ein anisotroper Verstärkungsfaktor $K' = -3.57 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ermitteln. Angesichts der Tatsache, daß $K' \Delta R_{\text{PC}}$ offensichtlich überwiegt und daß mit rechts zirkular polarisiertem Licht die höheren ΔR_{eff} -Werte gemessen wurden, kann man davon ausgehen, daß K' für rechts zirkular polarisiertes Licht das gleiche Vorzeichen wie ΔR_{PC} besitzt. Die Überlegung, eine Verstärkung in LCPS durch ein anisotropes Phasengitter zu erreichen, wurde durch die Ergebnisse der Gitterexperimente somit bestätigt.

Aus den K' -Werten läßt sich entsprechend Gl.(3.45b) die zirkulare Doppelbrechung bei 633 nm berechnen zu $\delta n = n^r - n^l = 1.6 \times 10^{-3}$. Dieser Wert ist hoch, wie aus einem Vergleich mit der zirkularen Doppelbrechung $\delta n = 7.1 \times 10^{-5}$ von Quarz in Richtung seiner optischen Achse bei der Wellenlänge des Na-D-Lichts /76/ zu ersehen ist.

Tabelle 9.1 Charakteristische Daten des flüssigkristallinen Photopolymers LCPS/BP zur holographischen Aufzeichnung bei der Detektionswellenlänge

- a) außerhalb der Reflexionsbande
b) annähernd im Maximum der Reflexionsbande

$\lambda_e = 350 \text{ nm}$, $\lambda_p = 633 \text{ nm}$, $c_E(0) = 0.1 \text{ Mol/l}$, $\epsilon_E = 500 \text{ l/Mol cm}$
 $d = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $\Phi = 0.20$, $Q = 2 \times 10^{-3}$

	$I_1 < 7.9 \times 10^{-9} \text{ W}/\mu\text{m}^2$	$I_1 = 7.9 \times 10^{-9} \text{ W}/\mu\text{m}^2$
a) $S \text{ [cm}^2/\text{J]}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(9.8 \pm 2.3) \times 10^{-2}$
$\eta_{\max} [\%]$	0.1 ± 0.01	0.6 ± 0.1
$ \Delta R_{\text{eff}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	0.50 ± 0.10	4.05 ± 0.93
$\Delta R_{\text{PC}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	-0.48	-0.48
$K' \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$		-3.57 ± 0.82
b) $S \text{ [cm}^2/\text{J]}$	$3.48 \times 10^{-3} \text{ *)}$	$1.04 \times 10^{-1} \text{ *)}$
	$(5.1 \pm 0.9) \times 10^{-3} \text{ **)}$	$(9.4 \pm 2.0) \times 10^{-2} \text{ **)}$
$\eta_{\max} [\%]$	0.15 *)	1.3 *)
	$0.10 \pm 0.02 \text{ **)}$	$0.80 \pm 0.13 \text{ **)}$

*) theoretisch zu erwartende Werte ($K = -3.57$)

**) gemessene Werte

für ein Reflexionsgitter mit der Detektionswellenlänge im Maximum der Reflexionsbande und ein Phasengitter mit $K = -3.57$

Die Photoempfindlichkeit von LCPS/BP ist wegen des anisotropen Verstärkungseffekts relativ hoch. Die Proben sind allerdings nur im UV empfindlich. Die maximal erreichbaren Beugungseffizienzen sind jedoch trotz des anisotropen Verstärkungseffekts relativ gering. Dies ist dadurch begründet, daß die Schichtdicke der LCPS gering ist und nicht erhöht werden kann, ohne daß die Orientierung schlechter und damit auch die anisotrope Verstärkung schlechter wird.

Liegt die Detektionswellenlänge ungefähr im Zentrum der Reflexionsbande, dann dominiert das Reflexionsgitter das anisotrope Phasengitter bei hohen Anregungsintensitäten, vorausgesetzt man verwendet einen zirkular polarisierten Laserstrahl zur Detektion. Gleichzeitig erfährt der Detektionsstrahl aber wegen der Reflexion eine Dämpfung beim Durchgang durch die Probe. Mit LCPS-Phasen deren Reflexionsbande bei etwa 630 nm liegt, wurden entsprechende Messungen durchgeführt. In Tab.9.1b findet man einen Vergleich zwischen den theoretisch zu erwartenden und den tatsächlich gemessenen S und $\eta_{\max}$ -Werten (Zur Berechnung wurde ein anisotroper Verstärkungseffekt mit $K' = -3.57 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ angenommen). Bei niedrigen Anregungsintensitäten wirkt sich nur die Dämpfung auf S und $\eta_{\max}$ aus und man erhält kleinere Werte als mit λ außerhalb des Reflexionsmaximums. Bei hohen Anregungsintensitäten ergeben sich wegen der Dämpfung ebenfalls kaum Vorteile in der Photoempfindlichkeit S , aber geringfügig erhöhte $\eta_{\max}$ -Werte.

9.2 LCPS als zweidimensionale optische Punktspeichermaterialien

In Kap. 2.1 wurden die Grundprinzipien der Informationsaufzeichnung in optischen Punktspeichern ausführlich beschrieben. In jedem Fall wird die gespeicherte Information über eine Detektion von Änderungen in einem reflektierten oder transmittierten Strahl ausgelesen. Aus den bekannten Gründen sollten auch Punktspeichermaterialien im NIR beschreibbar und lesbar sein. In jüngster Zeit wird untersucht, ob neben den Strukturen mit einer Metall- oder Metalloxidschicht als aktiver Schicht, wie sie in Abb. 2.2 dargestellt sind auch rein organische Materialien und darunter auch Flüssigkristalle als Punktspeichermaterialien zur Anwendung gelangen können /47-49/. In der Literatur findet man, daß smektische /48/ und

nematische [47,49,277] Flüssigkristalle zur sogenannten thermo-optischen Informationsaufzeichnung geeignet sind. Bei diesem Aufzeichnungsmechanismus wird das Material mit Hilfe eines Laserstrahls lokal erhitzt, bis ein Phasenübergang von anisotrop $\rightarrow$ isotrop auftritt. Die gespeicherte Information wird über die Detektion von Streulicht ausgelesen. In diesen Flüssigkristallen ist die Informationsaufzeichnung reversibel. Die gespeicherten Daten können gelöscht werden, wenn man ein elektrisches Feld anlegt und die flüssigkristallinen Phasen so reorientiert.

Betrachtet man die Absorptionsspektren von LCPS/BP in Abb.9.4, so fällt ein charakteristischer Punkt ins Auge: LCPS benötigen keine reflektierende Metallschicht. Sie können selbst Licht einer gewünschten Wellenlänge selektiv reflektieren. Diese Fähigkeit zur Reflexion kann – induziert durch eine photochemische Reaktion – lokal mit Hilfe eines Laserstrahls zerstört werden. Auf diese Weise lassen sich isotrope Punkte in dotierte LCPS, schreiben. Die Lesewellenlänge ist quasi durchstimmbar, d.h. sie kann über die chemische Struktur der LCPS jeder Anforderung angepaßt werden und ohne Schwierigkeiten ins NIR verschoben werden. Die spektrale Schreibempfindlichkeit der dotierten LCPS hängt von der spektralen Empfindlichkeit der photoreaktiven Komponente ab. Durch die Dotierung von LCPS mit feinsten Rußteilchen (CB) gelang es, ein optisches Punkspeichermaterial zu entwickeln, das im gesamten Sichtbaren, bis hin zum NIR Bereich des Lichtspektrums beschreibbar ist.

9.2.1 Experimentelles

Abb.9.5 zeigt das Schema der experimentellen Anordnung, mit der die charakteristischen Eigenschaften der LCPS/CB Systeme als Punkspeicher untersucht wurden. Die Probe war auf einer heizbaren Probenhalterung angebracht. Zum Schreiben wurden in den cw-Experimenten die Linien eines Kryptonlasers (Coherent, 3000 K) bei 520, 530, 568, 647 und 752 nm verwendet. In den gepulsten Experimenten wurden die Linien eines gepulsten Nd:YAG Lasers (Quantel YG 481) bei 532 nm und eines gepulsten Nd:YAG gepumpten Farbstofflasers (Quantel TDL IV) bei 680 nm verwendet. Die Pulsbreite betrug 10 nsec. Die kleinsten Querschnitte der Schreibstrahlen besaßen einen Radius von 100 μm .

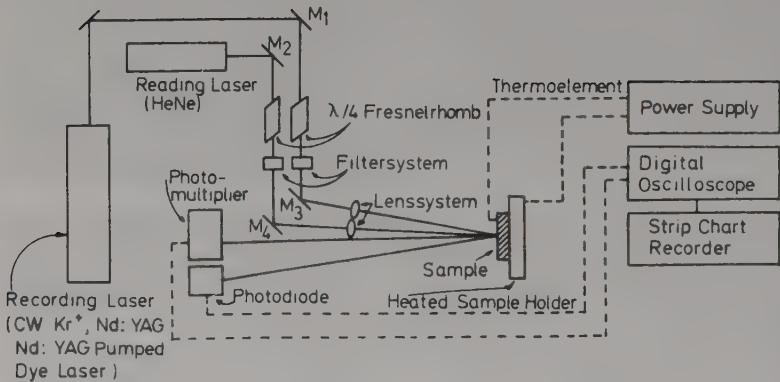


Abb.9.5 Experimentelle Anordnung zur Untersuchung des Schreib – und Leseprozesses in LCPS/Photoinitiator Systemen als zweidimensionale Lochspeichermaterialien

Das von der Probe reflektierte Signal wurde in den cw – Experimenten vom Schreibstrahl selbst erhalten und mittels einer Photodiode und eines Speicheroszilloskops (Tektronix, Modell 466) aufgezeichnet. In den gepulsten Experimenten wurde der Strahl eines HeNe Lasers (NEC GLG 5700/S 5702) bei 633 nm mit dem gepulsten Schreibstrahl am Ort der Probe überlagert. Das bei 633 nm reflektierte Signal wurde mit einem Photomultiplier (RCA 50 ER 4840) aufgenommen und mit Hilfe eines 40 MHz Digitaloszilloskops (Hitachi VC 441) gespeichert.

Die LCPS wurden mit feinsten Rußteilchen (CB) versetzt. CB (Gasruß s160, Teilchengröße 20 nm, BET – Oberfläche 150 m²/g) wurde von der Fa. Degussa geliefert.

9.2.2 Schwellenenergien und Schreibrate in LCPS/CB

Wie in den in Abschnitt 9.1 beschriebenen LCPS/Photoinitiator Systemen, findet auch in LCPS/CB eine irreversible Zerstörung der Reflexionsfähigkeit der LCPS statt. Auch hier ist diese Zerstörung das Resultat einer Photoreaktion und zwar mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen den reaktiven Gruppen an der Oberfläche der CB-Partikel und den Cholesteringruppen in LCPS.

Wieder geht die Reflektivität R von etwa 80 % auf 0 zurück. Man kann eine relative Reflektivitätsänderung $\Delta R/R$ definieren, die bei vollständiger Zerstörung der Reflexionsfähigkeit $\Delta R/R = 1$ beträgt. Ein so hoher Wert für $\Delta R/R$ verspricht ein hohes Kontrastverhältnis bei der Informationsaufzeichnung in LCPS/CB.

Mit einem cw-Schreibstrahl wird $\Delta R/R = 1$ oberhalb einer Schwellenintensität $I^{TH} = 2.86 \times 10^{-6} \text{ W}/\mu\text{m}^2$ erzeugt. Das Wachstum von $\Delta R/R$ als Funktion der Zeit (gemessen über den reflektierten Anteil des Schreibstrahls) zeigt intensitätsabhängige Zeitkonstanten τ , die mit zunehmender Schreibintensität I abnehmen (siehe Abb.9.6). Die zur Erzeugung von $\Delta R/R = 1$ erforderlichen Belichtungsenergien bezeichnet man als Sättigungsschwellenenergien E^{TH} . Sie berechnen sich nach

$$E^{TH} = I \tau \quad (9.1)$$

vorausgesetzt man betrachtet τ als die notwendige Belichtungszeit im cw-Experiment. Die Werte für E^{TH} liegen nach den Ergebnissen aus den cw-Experimenten zwischen $3.4 \times 10^{-8} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ und $8.8 \times 10^{-9} \text{ J}/\mu\text{m}^2$.

$\Delta R/R = 1$ kann auch mit einem einzigen Laserpuls von 10 nsec Dauer in LCPS/CB geschrieben werden, oberhalb einer Schwellenenergie $E^{TH} = 2.54 \times 10^{-9} \text{ J}/\mu\text{m}^2$. Abb.9.7 zeigt E^{TH} als Funktion der Beleuchtungszeit τ . Daraus erkennt man, daß E^{TH} mit abnehmender Beleuchtungszeit abnimmt. Der Grund dafür dürfte in Wärmediffusionsprozessen zu suchen sein, die erst bei längeren Beleuchtungszeiten auftreten.

Bei Beleuchtungszeiten von 10 nsec findet man unterhalb der sogenannten Sättigungsschwellenenergie ($\Delta R/R = 1$) bis hin zu einer Schreibenergie $E^{TH} = 0.3 \times 10^{-9} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ immer noch eine photoinduzierte Zerstörung der

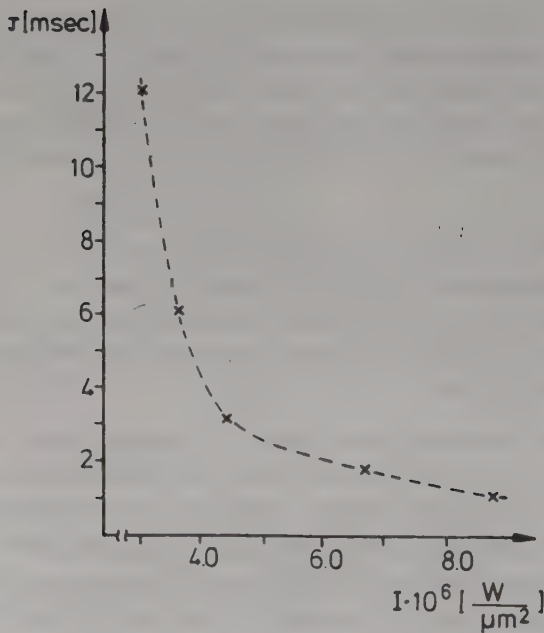


Abb.9.6 Zerfallszeiten τ des von LCPS/CB reflektierten Signals (aus dem cw-Experiment) als Funktion der Belichtungsintensität I

Reflexionsfähigkeit von LCPS/CB. Diese tritt jedoch nur an der Oberfläche der flüssigkristallinen Schicht auf. Die zugehörige Reflektivitätsänderung ist beträchtlich geringer als 1 (siehe Abb.9.8). Dafür ist der Schreibprozeß bis zu einem gewissen Grad reversibel. Erwärmt man die beschriebene Probe über den Klärpunkt, dann verteilt sich das zerstörte Material im intakten Material. Nach dem Abkühlen hat die Probe an der ursprünglichen Beleuchtungsstelle ihre Fähigkeit zur Reflexion wiedergewonnen.

In reinem LCPS wurde im gepulsten Experiment, d.h. bei Belichtungszeiten

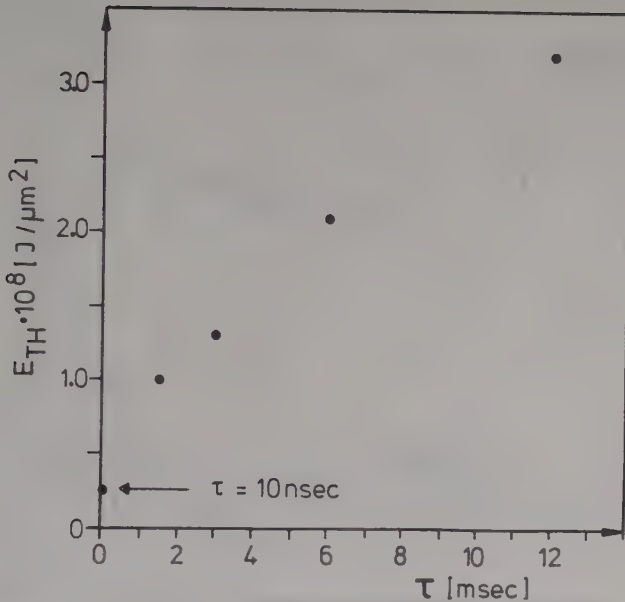


Abb.9.7 Schwellenenergie E_{TH} in LCPS/CB als Funktion der Belichtungsdauer τ

$\tau = 10 \text{ nsec}$ eine deutlich höhere Schwellenenergie $E^{TH} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ als in LCPS/CB gefunden.

Weder bei reinen LCPS-Proben noch bei dotierten LCPS-Proben zeigte ein Erwärmen der Probe einen Einfluß auf die Schwellenenergie. Aus diesem Grund kann ein stationärer thermischer Aufheiz- oder Aktivierungseffekt als Ursache für die Desorientierung in LCPS/CB ausgeschlossen werden. Es handelt sich offensichtlich um eine echte Photoreaktion, möglicherweise einen Multiphotonenprozeß. Letzteres erscheint wegen der scharfen Schwelle in der Empfindlichkeit des Materials plausibel. Abb.9.9 zeigt ΔR als Funktion der erforderlichen Belichtungsenergie E^{TH} und illustriert damit

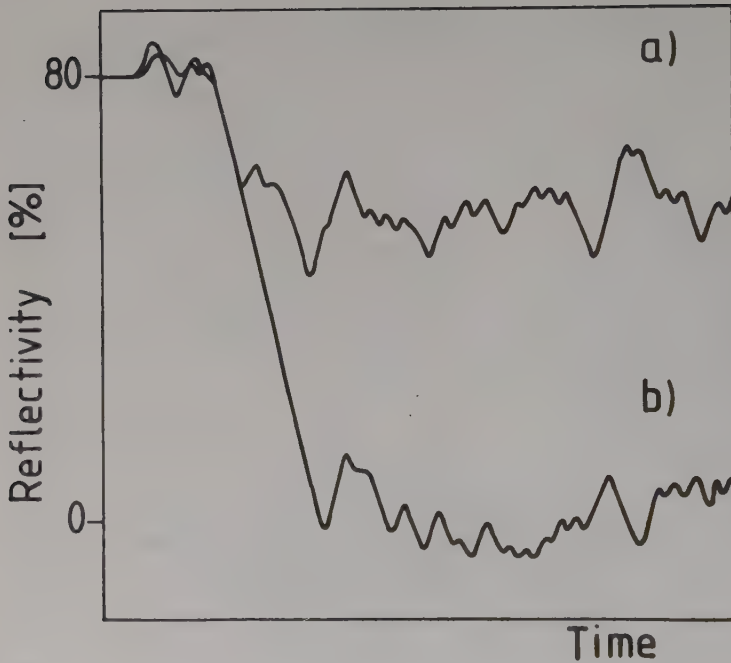


Abb.9.8 Reflektivität R von LCPS/CB als Funktion der Zeit
für eine Belichtungsenergie a) $E_{TH} = 0.35 \times 10^{-9} \text{ J}/\mu\text{m}^2$
und b) $E_{TH} = 2.86 \times 10^{-9} \text{ J}/\mu\text{m}^2$

diese Empfindlichkeitsschwelle. Sie ermöglicht es, daß die eingeschriebene Information in LCPS/CB bei der gleichen Wellenlänge gelesen werden kann, bei der sie auch geschrieben wurde, wenn man einen Lesestrahl geringer Intensität verwendet.

Aus den gepulsten Experimenten (Pulsdauer 10 nsec) läßt sich schließen, daß man in LCPS/CB mit Schreibraten von 100 MHz arbeiten kann. Der Abfall der Reflektivität R erfolgt unabhängig von der Schreibintensität, fast vollständig innerhalb der Beleuchtungszeit. Abb.9.10 zeigt eine Signalaufnahme des Digitaloszilloskops. Der schnelle Abfall von R ermöglicht eine Fehlerprüftechnik, die in allen Speichersystemen vorteilhaft ist [1], die

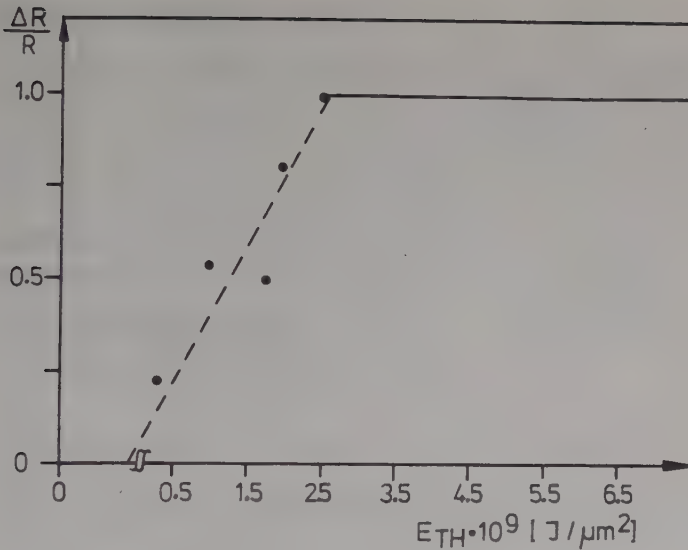


Abb.9.9 Änderung der relativen Reflektivitätsänderung $\Delta R/R$ als Funktion der Belichtungsenergie E_{TH}

sogenannte "Direct-Read-After-Write-Technik". Bei dieser Technik wird, wie der Name sagt, jeder aufgezeichnete logische 0 oder 1 Information sofort nach dem Schreiben überprüft.

Die eingeschriebenen isotropen Punkte in LCPS/CB sind nicht größer als die Querschnitte der verwendeten Schreibstrahlen. Der fehlende sogenannte /48/ "Blooming"-Vorgang in LCPS/CB ist ein bedeutender Vorteil, der von den übrigen bisher bekannten flüssigkristallinen optischen Speicher-materialien nicht geteilt wird /48,49/. Verwendet man einen Halbleiterlaser mit einer Wellenlänge von 800 nm, um die Information aufzuzeichnen und zu lesen, so läßt sich eine beugungsbegrenzte Speicherdichte von 1.33×10^8 bit /cm² berechnen /1/, die in LCPS/CB zu erreichen sein sollte. Bei derart

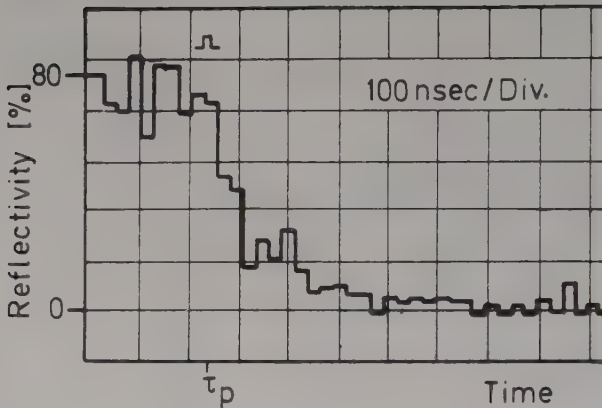


Abb.9.10 Aufnahme des von LCPS/CB reflektierten Signals während und nach der Belichtung mit einem 10 nsec dauernden Schreibpuls mit einem Speicheroszilloskop

hohen Speicherdichten wird jedoch die CB Teilchengröße einen wichtigen Faktor darstellen, der möglicherweise einer Reihe weiterer Untersuchungen bedarf.

Beschriebene LCPS/CB Proben wurden bei Raumtemperatur einige Monate aufbewahrt, ohne daß sich der Reflektivitätskontrast ΔR änderte. Die damit angedeutet Stabilität ist für ein optisches Punktspeichermaterial zur Permanentsspeicherung, das bevorzugt in der Archiverstellung eingesetzt werden könnte, unbedingt notwendig. Außerdem ist LCPS/CB fest und sollte deshalb auch bei den hohen Rotationsraten, die in optischen Speichersystemen beim Schreiben und Lesen auftreten, stabil sein. Dies ist ein weiteres wichtiges Kriterium für optische Punktspeichermaterialien, das insbesondere bei flüssigen flüssigkristallinen Materialien nicht immer erfüllt wird /48/.

9.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß LCPS die Grundlage eines Punktspeichermaterials bilden können, wenn man sie mit einer geringen Menge einer photoreaktiven Verbindung dotiert. Das Auslesen der Information erfolgt über einen von den cholesterischen LCPS reflektierten Strahl. Der Mechanismus der Informationsaufzeichnung beruht auf einer irreversiblen photochemischen Reaktion zwischen Photoinitiator und der LCPS Matrix, die die Fähigkeit der LCPS zur selektiven Reflektion von Licht zerstört. Die spektrale Empfindlichkeit für den Schreibprozeß ist durch die spektrale Empfindlichkeit der photoreaktiven Verbindung vorgegeben. Die spektrale Empfindlichkeit für den Leseprozeß läßt sich über die chemische Struktur von LCPS ohne Schwierigkeiten in den NIR Emissionsbereich der Halbleiterlaser verlegen. Verwendet man feinste Rußteilchen als photoreaktiven Zusatz, dann erhält man ein Material mit einer spektralen Schreibempfindlichkeit, die über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis hin zum NIR reicht. Der im Material erzeugte Reflektivitätskontrast zwischen beschriebenen und unbeschriebenen Stellen ist hoch und verspricht ein hohes Signal-zu-Rauschverhältnis. Wie auch in vielen anderen optischen Punktspeichermaterialien /2/ sind die Schwellenenergien in LCPS/CB umso kleiner, je kürzer die Beleuchtungszeit (Schreibpuls) ist. Bei Schreibpulsen von 10 nsec Dauer sind die erforderlichen Energien mit am geringsten innerhalb der bekannten Punktspeichermaterialien /2/ und können von kommerziell erhältlichen Halbleiterlasern erbracht werden. Die Empfindlichkeit des LCPS/CB Systems weist eine scharfe Schwelle auf. Deshalb ist ein häufiges Auslesen der gespeicherten Information mit einem Laserstrahl geringer Intensität möglich, ohne daß es zu einer Auslöschung der Information kommt. Die Schreibrate in LCPS/CB kann nach bisherigen Ergebnissen mindestens 100 MHz betragen. Der Aufzeichnungsprozeß ist schnell genug, um eine "Direct-Read-After-Write Prüftechnik" einzusetzen. Beugungsbegrenzte Speicherdichten sollten in LCPS/CB erreichbar sein.

LCPS/CB zeigt als Punktspeichermaterial eine Einschränkung: Die Informationsaufzeichnung ist nicht reversibel. Für eine Anwendung in der Archivspeicherung stellt dies jedoch keinen Nachteil dar.

Die Untersuchung von LCPS/Photoinitiator Systemen zur holographischen Informationsaufzeichnung zeigte, daß sich die Hoffnung auf ein effizientes Speichermaterial nicht vollständig erfüllte, weil die Flüssigkristalle nur mit einer geringen Schichtdicke hergestellt werden können und deshalb nur geringe maximale Beugungseffizienzen erreichen lassen. Das theoretisch abgeleitete Prinzip eines Verstärkungseffekts über eine photoinduzierte Änderung des anisotropen Brechungsindex konnte jedoch bestätigt werden. In der Zwischenzeit gelang es Eich et al. /277/ in polymeren nematischen flüssigkristallinen Phasen nach einem thermooptischen Aufzeichnungsmechanismus ebenfalls ein holographisches Gitter zu erzeugen, das im wesentlichen auf Änderungen des anisotropen Brechungsindex basiert. Auch in diesem Material sind die maximal erreichbaren Beugungseffizienzen gering (0.04). Im Gegensatz zu den LCPS/CB Systemen aber zeigen die nematischen Flüssigkristalle den Vorteil, daß das holographische Gitter mit Hilfe eines elektrischen Feldes gelöscht werden kann.

Gerade in diesem Bereich der reversiblen holographischen Speicherung erscheint es sinnvoll, weitere Untersuchungen an flüssigkristallinen Materialien durchzuführen und dabei gezielt nach flüssigkristallinen Phasen zu suchen, die trotz einer hohen Schichtdicke eine gute Präorientierung erlauben. Damit sollte bei voller Ausnutzung der Verstärkung durch die Änderung des anisotropen Brechungsindex höhere Empfindlichkeiten und vor allem höhere maximale Beugungseffizienzen erreichbar sein.

10. Zusammenfassung

Es wurden eine Reihe spektroskopischer Methoden, nämlich die Absorptionsspektroskopie (AS) bei Raum- und Tieftemperatur, die Transmissionsspektroskopie (TS), die phaseninsensitive cw-Gittermethode (PIH) und eine neu entwickelte phasensensitive cw-Gittermethode (PMH) in geeigneter Weise zusammengestellt und eingesetzt, um neue photopolymere Materialien zur holographischen Aufzeichnung zu entwickeln, photochemische Prozesse und die Bildungsmechanismen der holographischen Gitter darin zu studieren und die Materialien zu charakterisieren und zu optimieren. Dabei wurde die PMH-Methode erstmalig angewendet. Im folgenden sind die Ergebnisse der Arbeit zusammengefaßt.

1) Erstmals wurde ein phaseninsensitives Gitterexperiment mit durchgestimmter Detektionswellenlänge eingesetzt, um den Gitterbildungsmechanismus in einem holographischen Aufzeichnungsmaterial detailliert zu untersuchen.

2) Die charakteristischen Eigenschaften einer neu entwickelten phasensensitiven cw-Gittermethode (PMH) wurden demonstriert:

a) Es wurde gezeigt, daß man mit der PMH-Methode Amplituden- und Phasengitter getrennt voneinander detektieren und somit das Wachstum der zugehörigen Beugungsamplituden A und P gleichzeitig und nebeneinander verfolgen kann.

b) Die direkte Messung von A und P, einschließlich ihrer korrekten Vorzeichen, ermöglicht es auf einfache Weise und in jedem Fall zuverlässig, Ausmaß und Richtung eines Matrixeffekts und gleichzeitig die photochemischen Parameter der zugrunde liegenden photochemischen Reaktion zu bestimmen. Dies wurde durch vergleichende AS, TS und PIH-Messungen experimentell nachgewiesen.

c) Ferner konnten die Anwendungsmöglichkeiten der PMH-Methode bei der Untersuchung komplexer Reaktionsmechanismen demonstriert werden.

d) Die mit der gegenwärtigen experimentellen Anordnung der PMH-Methode erreichbare Empfindlichkeit wurde ermittelt. Sie weicht auf Grund experimenteller Einschränkungen von der theoretisch berechneten Empfindlichkeit um zwei Größenordnungen ab, liefert jedoch trotzdem bereits eine

Empfindlichkeitserhöhung um sechs Größenordnungen gegenüber der konventionellen PIH-Methode.

3) Aufbauend auf dem Konzept der Zwei-Photonen Vier-Niveau (2P4N) Photochemie, die wesentliche Vorteile im Hinblick auf ein holographisches Aufzeichnungsmaterial verspricht, wurde versucht, ein möglichst optimal arbeitendes 2P4N Material zu entwickeln.

a) Es konnte ein neues Aufzeichnungsmaterial, das einem 2P4N Mechanismus folgt, auf der Basis der Poly(alkyl- α -cyanoacrylate) (p-Alkyl-CAC) mit Restmonomergehalt gefunden werden.

b) Die spektrale Empfindlichkeit dieser Photopolymere reicht bis ins Nahe Infrarot (NIR). In den p-Alkyl-CAC wird eine Photopolymerisation induziert. Gitterbildungsmechanismus und Reaktionsschema sowie die charakteristischen Daten des holographischen Aufzeichnungsmaterials wurden bestimmt. Die Photoempfindlichkeit der neuen Materialklasse ist mit der des bisher bekannten einzigen NIR-empfindlichen 2P4N Aufzeichnungsmaterials vergleichbar.

c) Der Gitterbildungsmechanismus in den p-Alkyl-CAC basiert auf einer photoinduzierten Polymerisation und einem zusätzlichen photomechanischen Matrixeffekt. Die Photopolymerisation löst in p-Alkyl-CAC eine Kontraktion des Polymers aus.

d) Es wurde gefunden, daß die aus der Literatur bekannte 2P4N Photoreaktion der Aryloxirane in polymerer Matrix nicht in detektierbarem Maß auftritt. Die Aryloxirane sind somit zur Bildung eines holographischen 2P4N Aufzeichnungsmaterials nicht geeignet.

4) Da ein Ein-Photonen Material aus grundsätzlichen Erwägungen einen höheren Wirkungsquerschnitt aufweisen sollte als ein Zwei-Photonen Material, wurde versucht, ein solches Ein-Photonen Material mit spektraler Empfindlichkeit im NIR zu entwickeln. Die Photoempfindlichkeit dieses Materials sollte hoch genug sein, damit eine Informationsaufzeichnung mit einem Halbleiterlaser möglich wird. Als geeignete Photoinitiatoren erwiesen sich die tertiären Nitrosoalkane (RNO), die bei Einwirkung von NIR-Licht photolytisch dissoziieren.

a) Der Gitterbildungsmechanismus in den RNO-Systemen beruht auf einem photochemischen Prozeß und einem photomechanischen Verstärkungseffekt.

Der Gitterbildungsmechanismus sowie der photochemische Prozeß wurde detailliert untersucht, um die photopolymeren Systeme zu optimieren.

b) Die Aktivierungsenergien, der Mechanismus und die Quantenausbeuten der Reaktion dreier Vertreter der RNO wurden bestimmt. Die RNO sind ein Ein-Photonen Material mit einem hohen photomechanischen Matrixeffekt. Die relativen Dichteänderungen wurden ermittelt. Sie sind negativ entsprechend einer Expansion der polymeren Matrix. Die Untersuchungen ergaben außerdem, daß photochemische Quantenausbeuten ebenso wie die relativen Dichteänderungen in der Matrix von der Glasübergangstemperatur, d.h. der Festigkeit des Polymergerüsts, abhängen. Ferner wurde ein beträchtlicher Einfluß des Alters der polymeren Probe auf photochemische und photomechanische Parameter festgestellt und daraus Rückschlüsse auf Photoreaktion und Gitterbildung im System Polymer/Photoinitiator gezogen.

c) Das Ein-Photonen Material auf der Basis der RNO als photoreaktive Komponente ist bis 800 nm beschreibbar. Im Vergleich mit den beiden anderen bekannten NIR-empfindlichen Materialien ist es wegen des starken photomechanischen Matrixeffekts um zwei Größenordnungen empfindlicher. Auf Grund des Matrixeffekts und der leichten Flüchtigkeit der RNO werden die holographischen Gitter nach einem einfachen thermischen Fixierprozeß zu reinen Phasengittern. Es konnten holographische Gitter mit einem Halbleiterlaser aufgezeichnet werden.

5) Aus den oben beschriebenen Untersuchungen und Ergebnissen wurde erkannt, daß nur ein oder mehrere Verstärkungsmechnismen in der polymeren Matrix eines holographischen Aufzeichnungsmaterials eine genügend hohe Photoempfindlichkeit ermöglichen. Deshalb wurde die kationisch induzierte Vernetzung von Epoxidseitenketten in Polymeren gezielt im Hinblick auf eine chemische sowie eine hohe photomechanische Verstärkung durch Dichteerhöhung (Kontraktion der Matrix) untersucht.

a) Vertreter verschiedener Verbindungsklassen – der Aryldiazoniumverbindungen, der Arylsulfoniumverbindungen und der Eisen-Arenverbindungen – wurden einer niedermolekularen und einer hochmolekularen Matrix mit Epoxidseitengruppen als Photoinitiatoren zugefügt. Die resultierenden photochemischen und photomechanischen Prozesse wurden untersucht. Die niedermolekulare Matrix erwies sich als zu weich, um darin die Ausbildung holographischer Gitter zuzulassen. Für alle übrigen Systeme

wurden Mechanismen und Quantenausbeuten der Photoreaktionen und relative Dichteänderungen in der Matrix bestimmt.

b) Die Grenzen der Photoempfindlichkeit und der maximal erreichbaren Beugungseffizienz eines reinen photochromen Materials konnten am Beispiel des Systems Pyrendiazoniumtetrafluoroborat in einer Matrix aus Poly-(glycidylmethacrylat) verdeutlicht werden.

c) Im Verlauf der Photoreaktion von Arylsulfoniumverbindungen treten vermutlich säurekatalisierte Spaltungsreaktionen in der estergruppenhaltigen Matrix auf, die in einem negativen photomechanischen Effekt, d.h. einer Dichteerniedrigung der polymeren Matrix resultieren. Unsensibilisierte und sensibilisierte Photoreaktion besitzen annähernd die gleiche photochemische Quantenausbeute und führen zu demselben photomechanischen Effekt.

d) Die Eisen-Arenverbindungen sind geeignete, jedoch aus einer sterischen Hinderung heraus ineffektive Photoinitiatoren für die kationische Vernetzung von Epoxidseitengruppen in einem hochmolekularen Polymer.

e) Die Aryldiazoniumverbindungen bewirken den gewünschten Matrixeffekt. Sie erzeugen eine hohe photoinduzierte Dichteänderung in einem System aus Photoinitiator und polymerer Matrix. Wie erwartet ist die Dichteänderung positiv, d.h. als Folge der Epoxidgruppenvernetzung tritt eine Kontraktion der polymeren Matrix auf. Durch einen Belichtungsprozeß ist es möglich, das holographische Gitter zum reinen Phasengitter zu transformieren.

6) Der Versuch, umgekehrt durch eine gezielte Dichteverringering eine hohe photomechanische Verstärkung in der Matrix über die kationisch induzierte Depolymerisation von Poly(phthalaldehyd) (PPA) zu erreichen, war nicht erfolgreich. Offensichtlich läuft diese Depolymerisation in einem so hohen Ausmaß ab, daß sich kein beobachtbares holographisches Gitter ausbilden kann.

7) Es wurde untersucht, ob es möglich ist, ein photochemisch erzeugtes holographisches Gitter durch eine Desorientierung der molekularen Bausteine einer flüssigkristallinen Matrix zu verstärken.

a) Dazu wurden holographische Gitterexperimente mit cholesterischen flüssigkristallinen Phasen aus Polysiloxanen (LCPS), die mit photoreaktiven Verbindungen dotiert waren, durchgeführt. Sie zeigten, daß oberhalb einer bestimmten Schwellenintensität als Folge der Photoreaktion ein anisotropes

Phasengitter entsteht, das überwiegend aus einer Desorientierung der molekularen Bausteine der flüssigkristallinen Matrix resultiert. Damit wurde nachgewiesen, daß eine Verstärkung eines photochemisch erzeugten holographischen Gitters auf diese Weise möglich ist.

b) Die Photoempfindlichkeit der LCPS/Photoinitiator Systeme ist relativ hoch. Die spektrale Empfindlichkeit ist jedoch auf den UV-Bereich begrenzt, und die erreichbaren maximalen Beugungseffizienzen sind gering, da die Schichtdicken der Materialien gering sind.

8) Die Fähigkeit der LCPS je nach Struktur zirkular polarisiertes Licht selektiv bei Wellenlängen des sichtbaren und NIR-Spektralbereichs zu reflektieren, wird durch die photochemisch induzierte Desorientierung ebenfalls zerstört. Dies wurde bei der Entwicklung eines zweidimensionalen optischen Punktspeichermaterials aus LCPS ausgenutzt.

a) LCPS wurde mit feinsten Rußteilchen (CB) dotiert, um eine spektrale Schreibempfindlichkeit über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis hin zum NIR-Bereich zu erzeugen. Die photochemische Reaktion findet vermutlich zwischen reaktiven Gruppen an der Oberfläche der Rußteilchen und den Cholesteringruppen der LCPS-Matrix statt.

b) Die erforderlichen Schreibenergien in LCPS/CB sind abhängig von der Belichtungsdauer. Die Empfindlichkeit von LCPS/CB weist eine scharfe Schwelle auf. Die Schwellenenergien sind mit am geringsten unter allen bekannten optischen Punktspeichersystemen und können von kommerziell erhältlichen Halbleiterlasern erbracht werden. Der eingeschriebene Kontrast in der Reflektivität von LCPS/CB ist ungewöhnlich hoch. Mögliche Schreibraten bis zu 100 MHz wurden nachgewiesen.

c) Da kein "Blooming"-Effekt auftritt, sollten in LCPS/CB beugungsbegrenzte Speicherdichten erreichbar sein. LCPS/CB zeigt die für ein optisches Punktspeichermedium notwendige Stabilität und bietet, wegen des schnellen Aufzeichnungsprozesses die Möglichkeit, eine Direct-Read - After-Write Prüfmethode einzusetzen.

Als Fazit der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und ihrer Ergebnisse an photopolymeren Materialien zur holographischen Informationsaufzeichnung läßt sich zusammenfassend feststellen: Ein effizientes

photopolymeres Material kann nur dann entwickelt werden, wenn die polymere Matrix einen oder mehrere Verstärkungsmechanismen für das photochemisch erzeugte holographische Gitter bietet. Drei Mechanismen sind denkbar, nämlich die chemische Verstärkung über eine Dunkelreaktion, die photomechanische Verstärkung über eine Dichteänderung und die Verstärkung über eine Änderung der molekularen Orientierung. Am vielversprechendsten für eine hohe Photoempfindlichkeit ist der photomechanische Matrixeffekt. Er entsteht vor allem dann, wenn Vernetzungs- und Spaltungsreaktionen in der polymeren Matrix photochemisch induziert werden. Mit Hilfe von photomechanischer Verstärkung konnten neue photopolymere Materialien – davon eines mit spektraler Empfindlichkeit im NIR – entwickelt werden, die sehr hohe Photoempfindlichkeiten aufweisen.

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit sollten neue Untersuchungen von Vernetzungs- und Spaltungsreaktionen in der Matrix weiteren Erfolg versprechen. Die Verstärkung durch eine Veränderung der molekularen Orientierung in der Matrix sollte vor allem im Hinblick auf reversible holographische Speicherung weiterverfolgt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in sechs Veröffentlichungen vorgestellt: eine über die Demonstration der charakteristischen Eigenschaften und die Empfindlichkeit der PMH-Methode im Vergleich zur PIH-Methode /279/, zwei zum Thema Zwei-Photonen Vier-Niveau Materialien /280,281/, eine ausführliche Arbeit über die neuen NIR-empfindlichen Ein-Photonen Materialien /282/ und eine über die Ausnutzung der kationisch induzierten Vernetzung von Epoxidseitengruppen in einer polymeren Matrix zur photomechanischen Verstärkung durch Dichteerhöhung /283/, sowie eine Arbeit, die die Verwendbarkeit und die charakteristischen Eigenschaften von flüssigkristallinen Phasen als zweidimensionale optische Punkt-speichermaterialien beschreibt /284/. Über einzelne Aspekte der Arbeit wurde bei den Frühjahrstagungen der DPG in Münster (1984) und in Göttingen (1987), bei der Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie der GDCh in Tübingen (1983) sowie bei den Symposien der Volkswagenstiftung zum Thema unkonventionelle Materialien in Stuttgart (1983), in Mittelberg (1984) und in Tübingen (1986) berichtet.

11. Literaturverzeichnis und Anmerkungen

1. A.E. Bell, SPIE Proc. 382, 2 (1984)
- 2.a) V.B. Jipson, K.Y. Ahn, Solid State Technology
Januar 1984, 141 (1984)
- 2.b) G.Kämpf, Nachr. Chem. Techn. Lab. 35, 255 (1987)
- 2.c) G.Kämpf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 1079 (1985)
3. J. Fricke, Physik in unserer Zeit 5, 129 (1984)
4. J. Hennig, Kunststoffe 75, 425 (1985)
5. J. Hecht, Lasers and Applications 4, 71 (1985)
6. G.A. Delzenne, Adv. Photochem. 11, 1 (1979)
7. W.J. Tomlinson, E.A. Chandross, Adv. Photochem. 12,
201 (1980)
8. R. Cunningham, Lasers and Applications 4, 109 (1984)
9. L. Alexandru, M.A. Hopper, R.O. Loutfy, J.H. Sharp,
P.S. Vincent, G.E. Johnson, K.Y. Law, Polymer Preprints
25, 305 (1984)
10. J.G. Calvert, J.N. Pitts Jr., "Photochemistry", Wiley,
New York (1966)
11. J.B. Birks, Hrsg., "Organic Molecular Photophysics"
1 und 2, Wiley, London (1973 und 1975)
12. Y.R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics", Wiley
New York (1984)
- 13.a) W. Harth, H. Grothe, "Sende und Empfangsdioden für die
Optische Nachrichtentechnik", Teubner, Stuttgart (1984)
- 13.b) D. Bimberg, Umschau 10, 527 (1986)
14. J. Friedrich, D. Haarer, Angew. Chem., Int. Ed. 23, 113

- (1984); Angew. Chem. 96, 96 (1984)
15. W.E. Moerner, J. Molec. Elec. 1, 55 (1985)
 16. R.J. Collier, C.B. Burkhardt, L.H. Lin, "Optical Holography", Academic Press, New York (1971)
 17. P. Hariharan, "Optical Holography", Cambridge University Press, London (1984)
 18. B.Hill in "Advances in Holography" 3, Marcel Dekker, New York (1977)
 19. Chr. Bräuchle, Habilitationsschrift, Universität München (1982): siehe Referenzen hierin
 20. Chr. Bräuchle, Habilitationsschrift, Universität München (1982)
 21. Chr. Bräuchle, D.M. Burland, Angew. Chem., Int. Ed. 22, 582 (1983); Angew. Chem. 95, 612 (1983)
 22. Chr. Bräuchle, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 96, 83 (1983)
 23. D.M. Burland, Acc. Chem. Res. 16, 218 (1983)
 24. G.C. Bjorklund, D.M. Burland, D.C. Alvarez, J. Phys. Chem. 73, 4321 (1980)
 25. D.M. Burland, Chr. Bräuchle, J. Chem. Phys. 76, 4502 (1982)
 26. Chr. Bräuchle, D.M. Burland, G.C. Bjorklund, J. Phys. Chem. 85, 123 (1981)
 27. Chr. Bräuchle, D.M. Burland, G.C. Bjorklund, J. Photochem. 17, 100 (1981)
 28. J. Pinsl, Diplomarbeit, Universität München (1983)
 29. F.W. Deeg, J. Pinsl, Chr. Bräuchle, J. Voittländer J. Chem. Phys. 79, 1229 (1983)

30. F.W. Deeg, Dissertation, Universität München (1986)
31. F.W. Deeg, J. Pinsl, Chr. Bräuchle, J. Phys. Chem. 90, 5710 (1986)
32. F.W. Deeg, J. Pinsl, Chr. Bräuchle, IEEE Journal of Quantum Electronics 22, 1476 (1986)
33. H.M. Smith, "Holographic Recording Materials", Topics in Applied Physics 20, Springer, Berlin (1977)
34. R.G. Zech, SPIE 177, 56 (1979)
35. R.A. Bartolini, SPIE 123, 2 (1977)
36. H. Franke, H.G. Festl, E. Krätzig, Colloid. Polym. Sci. 262, 213 (1984)
37. M.D. Lechner in "Springer Series in Solide State Sciences" 63, 301 (1985)
38. A.A. Friesen, Z. Rav - Noy, S. Reich, Appl. Opt. 16, 427 (1977)
39. M. Kopietz, M.D. Lechner, D.G. Steinmeier, J. Marotz H. Franke, E. Krätzig, Polym. Photochem. 5, 109 (1984)
40. J. Marotz, Appl. Phys. B 37, 181 (1985)
41. Y. Ymamgishi, T. Ishizuka, T. Yagishita, K. Ikekami, H. Okuyama, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 600, 14 (1986)
42. G.C. Bjorklund, Chr. Bräuchle, D.M. Burland, D.C. Alvarez, Opt. Lett. 6, 159 (1981)
43. Chr. Bräuchle, U.P. Wild, D.M. Burland, G.C. Bjorklund, D.C. Alvarez, Opt. Lett. 7, 177 (1982)
44. Chr. Bräuchle, U.P. Wild, D.M. Burland, G.C. Bjorklund, D.C. Alvarez, IBM J. Res. Develop. 26, 217 (1982)

45. V. Gerbig, R.K. Grygier, D.M. Burland, G. Sincerbox, *Opt. Lett.* 8, 404 (1983)
46. M. Gehrtz, J. Pinsl, Chr. Bräuchle, *Appl. Phys. B*, zur Veröffentlichung angenommen
47. DKI – Mitteilungen des Deutschen Kunststoffinstituts 44, 3 (1986)
48. H. Birecki, S. Naberhuis, F.J. Kahn, *SPIE Proc.* 420, 194 (1983)
49. V.P. Shibaev, S.G. Kostomin, N.A. Plate, S.A. Ivanov, V.Yu. Vetrov, I.A. Yakovlev, *Polym. Commun.* 24, 364 (1983)
50. G. Eyring, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 81, 4314 (1984)
51. T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* 23, 4309 (1984); *ibid.* 23, 4588 (1984); *ibid.* 24, 785 (1985)
52. L. Laub, *Laser Focus* 6, 76 (1985)
53. M. Chen, V. Marrello, H. Guber, *SPIE Proc.* 392, 182 (1982)
54. D.J. Howe, J.J. Wrobel, *SPIE Proc.* 263, 92 (1981)
55. K.Y. Ahn, T.H. DiStefano, S.R. Herd, N.J. Mazzeo, K.N. Tu, *J. Appl. Phys.* 53, 6360 (1982)
56. H.G. Craighead, R.E. Howard, *Appl. Phys. Lett.* 39, 29 (1981)
57. J. Cornet, J.C. Leheureau, F. LeCarvenne, "Characteristics and Performance of a Novel Optical Recording Material", *CLEO 1981*, 10. – 12. Juni, Washington, D.C.
58. M. Takenaga, N. Yamada, K. Nishiuchi, T. Ohta, S. Nakamura, T. Yamashita, *J. Appl. Phys.* 54, 5376 (1983)

59. Die Forschung und Entwicklung liegt im wesentlichen bei den Firmen: Phillips und Matsushita
60. Die Forschung und Entwicklung liegt im wesentlichen bei den Firmen: Phillips, Matsushita, Hitachi, Sony und IBM
61. G. Castro, D. Haarer, R. Macfarlane, H.P. Tromsdorf
US Pat. 4 101 976 (1978)
62. G.C. Bjorklund, Opt. Lett. 5, 15 (1980)
63. M. Gehrtz, G.C. Bjorklund, E.A. Whittaker, J. Opt. Soc.
Am. B 2, 1510 (1985)
- 64.a) W. Lenth, W.E. Moerner, Opt. Commun. 58, 249 (1986)
- 64.b) A. Winnacker, R.M. Shelby, R.M. Macfarlane, Opt. Lett.
10 350 (1985)
- 65.a) T.P. Carter, Chr. Bräuchle, V.Y. Lee, M. Manaria, W.E.
Moerner, J. Phys. Chem. , im Druck
- 65.b) T.P. Carter, Chr. Bräuchle, V.Y. Lee, M. Manaria, W.E.
Moerner, Opt. Lett., im Druck
66. W.E. Moerner, T.P. Carter, Chr. Bräuchle, Appl. Phys. Lett.
50, 430 (1987)
- 67.a) D.H. Close, Opt. Eng. 14, 408 (1975)
- 67.b) R. Rallison, Lasers and Applications 12, 61 (1984)
68. R.Th. kersten, Elektronik 6, 72 (1975)
- 69.a) R.G. Hunsperger, "Integrated Optics: Theory and
Technology", Springer Series in Optical Sciences, Springer,
Berlin (1984)
- 69.b) W. Sohler, Laser und Optoelektronik 4, 323 (1986)
- 69.c) T. Tamir, Hrsg., "Integrated Optics", Topics in
Applied Physics 7, Springer, Berlin (1979)

70. H.J. Eichler, Springer Series in Optical Sciences 52, Springer, Berlin (1982)
71. W. Demtröder, "Laser Spektroskopie", Springer Series in Chemical Physics 5, Springer, Berlin (1982)
72. J.D. Jackson, "Classical Electrodynamics", Wiley, New York (1962)
73. A. v. Jena, H.E. Lessing, Opt. Quantum. Electron. 11, 419 (1979)
74. H.J. Bartsch, "Taschenbuch mathematischer Formeln", VEB, Leipzig (1975)
75. H.M. Smith, "Principles of Holography, Wiley, New York (1969)
76. Bergmann - Schäfer, "Lehrbuch der Experimentalphysik", Band III, Optik, De Gruyter, Berlin (1978)
77. W.L. Bragg, "The Diffraction of Short EM Waves by a Crystal", Proc. Cambridge Phil. Soc. 17, 43 (1912)
78. H. Kogelnick, Bell Syst. Techn. J. 48, 2909 (1969)
79. D.B. Brayton, Appl. Opt. 13, 2346 (1974)
80. R. Guthrie, S. Kusch, Sov. J. Quant. Electron. 6, 509 (1976)
81. A.E. Siegman, J. Opt. Soc. Am. 67, 545 (1977)
82. T. Chang, H. Kmi, H. Yu, Chem. Phys. Lett. 111, 64 (1984)
83. S.L. Shapiro (Ed.) "Ultrashort Lightpulses", Springer, Berlin (1977)
84. M.D. Fayer, Ann. Rev. of Phys. Chem. 33, 63 (1982)
85. A.M. Weiner, S. DeSilvestri, E.P. Ippen, J. Opt. Soc.

Am. B 2, 654 (1985)

86. F.W. Deeg, J. Pinsl, Chr. Bräuchle, J. Phys. Chem. 90, 5715 (1986)
87. G. Smets, Adv. Polymer Science 50, 17 (1983)
88. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Ed.), "Comprehensive Chemical Kinetics", Elsevier, New York (1969)
89. N.J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin Cummings, Menlo Park (1978)
90. A. Reggel, Diplomarbeit, Universität München (1986)
91. R.I. Personov in "Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems", North - Holland, Amsterdam (1983)
92. A.J. Renn, A.J. Meixner, U.P. Wild in "Photo - reaktive Festkörper", Wahl, Karlsruhe (1984)
93. A.J. Meixner, A. Renn, S.E. Bucher, U.P. Wild J. Am. Chem. Soc. 90, 6777 (1986)
94. R. Lovrien, Proc. Nat. Acad. Sci. US 57, 236 (1967)
95. H.S. Blair, H.I. Pogne, E. Riordan, Polymer 21, 1195 (1980)
96. M. Irie, Y. Hirano, S. Hashimoto, K. Hayashi, Macromolecules 14, 262 (1981)
97. M. Irie, W. Schnabel, Macromolecules 14, 1246 262 (1981)
98. L. Matejka, K. Dusek, Makromol. Chem. 182, 3223 (1981)
99. M. Irie, A. Menju, K. Hayashi, G. Smets, J. Polym. Sci.,

- Polym. Lett. 17, 29 (1979)
100. M. Irie, A. Menju, K. Hayashi, *Macromolecules* 12, 1176 (1979)
 101. A. Menju, K. Hayashi, M. Irie, *Macromolecules* 14, 755 (1981)
 102. G. Smets, *Pure Appl. Chem.* 30, 1 (1972)
 103. C. Eisenbach, *Makromol. Chem.* 179, 2489 (1978)
 104. M. Kryszewsky, D. Grachowska-Kapienis, B. Nadolski, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 11, 2423 (1973)
 105. C. Eisenbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 680 (1980)
 106. C. Eisenbach, *Polym. Bull.* 2, 169 (1980)
 107. G. Smets, J. Thoen, A. Aerts, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 51, 119 (1975)
 108. H.S. Blair, H.I. Pogue, *Polymer* 23, 779 (1982)
 109. G. Smets, J. Braeken, M. Irie, *Pure Appl. Chem.* 50, 845 (1978)
 110. J.B. Flannery Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5660 (1968)
 111. H.G. Elias, "Makromoleküle", Hüthig & Wepf, Basel (1981)
 112. B.J. Okamoto, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 61, 2870 (1974)
 113. J. Domini, *J. Chim. Phys.* 71, 1543 (1974)
 114. G.E. Scrivener, M.R. Tubbs, *Opt. Commun.* 10, 32 (1974)
 115. K.A. Nelson, R. Casalegno, R.J. Dwayne Miller, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 77, 1144 (1982)

- 116. Ch.S. Johnson, Jr., J. Opt. Soc. Am. 73, 1263 (1983)
- 117. Chr. Bräuchle, D.M. Burland, G.C. Bjorklund, J. Am. Chem. Soc. 103, 2515 (1981)
- 118. R.A. Bartolini, A. Bloom, H.A. Weakliem, Appl. Opt. 15, 1261 (1976)
- 119. L.H. Lin, J. Opt. Soc. Am. 61, 203 (1971)
- 120. R.K. Kurtz, R.B. Owen, Optical Engineering 14, 393 (1975)
- 121. P. Harihan, Optical Engineering 19, 636 (1980)
- 122. M. Mazakova, M. Pandeva, M. Kandilarov, P. Sharlandjiev, Optical & Quantum Electronics 14, 311 (1982)
- 123. O. Salmien, T. Kenionen, Optica Acta 29, 531 (1982)
- 124. R.A. Bartolini, H.A. Weakliem, B.F. Williams, Optical Engineering 15, 99 (1976)
- 125. Yu.B. Boiko, A.F. Maslynk, I.D. Radchenko, Yu.L. Slominskii, T.N. Smizuova, E.A. Tikhonov, Fotokhim. Protessy Regist. Gologramm, 2nd Meeting, 161, (1983)
- 126. K.H. Richter, W. Güttler, M. Schwoerer, Appl. Phys. A 32, 1 (1983)
- 127. B. Ineichen, C. Liegeois, P. Meyrnis, Appl. Opt. 17, 2209 (1982)
- 128. L.H. Lin, H.L. Beauchamp, Appl. Opt. 9, 2088 (1970)
- 129. A.M. Glass, Optical Engineering 17, 470 (1978)
- 130.a) E. Krätzig, R. Orlowsky, V. Doormann, M. Rosenkranz SPIE 164, 33 (1979)
- 130.b) R. Orlowsky, E. Krätzig, Ferroelectrics 20, 831 (1980)

131. J.P. Nisius, E. Krätzig, Solid State Commun. 53, 743 (1985)
132. J.P. Huignard, F. Mitcheron, Appl. Phys. Lett. 29, 591 (1976)
133. J.P. Hermann, J.P. Herrian, J.P. Hinguard, Appl. Opt. 20, 2173 (1981)
134. S.H. Lee, "Optical Information Processing", Topics in Applied Physics 48, Springer, Berlin (1981)
135. H.J. Tomlinson, Appl. Opt. 14, 2456 (1975)
136. D. von der Linde, A.M. Glass, K.F. Rodgers, J. Appl. Phys. 47, 217 (1976)
137. R.K. Grygier, P.A. Brugger, D.M. Burland, J. Phys. Chem. 89, 112 (1985)
138. H.W. Coover Jr. in "The Handbook of Adhesives", I. Skeist, Hrsg., Reinhold, New York (1962)
139. Schering AG, Private Mitteilung
140. Ch.A. Harper ,Hrsg., "Handbook of Plastics and Plastics and Elastomers", McGraw - Hill, New York (1975)
141. Die Dichten der polymeren Filme wurden mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt.
142. G.W. Griffin, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 537 (1971)
143. P.C. Petrellis, H. Dietrich, E. Meyer, G.W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 89, 1967 (1967)
144. R.S. Becker, R.O. Bost, J. Kolc, N.R. Bertorniere, R.L. Smith, G.W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 92, 1402 (1970)

145. I.J. Lev, K. Ishikawa, N.S. Bacca, G.W. Griffin, J. Org. Chem. 41, 2654 (1976)
146. G.W. Griffin, K. Ishikawa, I.J. Lev, J. Am. Chem. Soc. 98, 5697 (1976)
147. N.S. Turro, M. Aikawa, J.A. Butcher Jr., G.W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 102, 5128 (1980)
148. G.A. Lee, J. Org. Chem. 41, 2656 (1976)
149. R. Huisgen, Angew. Chem. 89, 689 (1977)
150. K.N. Houk, N.G. Rondan, C. Santiago, C.J. Gallo, R.W. Gandor, G.W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 102, 1504 (1980)
151. E.P. Janulis Jr., A.J. Arduengo, J. Am. Chem. Soc. 105, 5929 (1983)
152. Die Verbindungen wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Huisgen, Org. Chem. Institut, Universität München, zur Verfügung gestellt.
153. Die Verbindung wurde von der Fa. Ega-Chemie bezogen.
154. J. Pommeret, A. Robert, Tetrahedron, 27, 2977 (1971)
155. V. Mark, J. Am. Chem. Soc. 85, 1884 (1963)
156. A.C. Cope, P.A. Trumbull, E.R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc. 80, 2844 (1958)
157. J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Farneth Chem. Rev. 78, 125 (1978)
158. Kh. S. Bagdasaran, Yu. I. Kirjukhin, Z.A. Sinistra, J. Photochem. 1, 225 (1972/73)
159. Kh. S. Bagdasaran, Yu. I. Kirjukhin, Z.A. Sinistra, Chem. Phys. Lett. 57, 417 (1978)
160. Kh.S. Bagdasaran, Sov. Sci. Rev. B 7, 139 (1980)

161. R. Lesclaux, J. Jussot-Dubien in "Organic Molecular Photophysics", J. Birks, Hrsg., Wiley, New York (1973)
162. J. Jussot-Dubien, M. Lamotte, J. Pereyre, J. Photo-chem. 17, 347 (1981)
163. E. Tauer, K.H. Grellmann, J. Org. Chem. 46, 4252 (1981)
164. S. Muralidharan, G. Ferraudi, J. Phys. Chem. 87, 4877 (1983)
165. G. Ferraudi, J. Phys. Chem. 88, 3938 (1984)
166. P.J. Wagner, Topics in Curr. Chem. 66, 1 (1976)
167. T.H. Cheng, N. Hirota, Mol. Phys. 27, 281 (1974)
ibid. 27, 327 (1974); ibid. 31, 663 (1976)
168. G.M.A. Blondell, D. de Keukeliere, VIII IUPAC-Symposium on Photochemistry, Seefeld, Juli 1980
169. M.J. Mirbach, A. Henne, N.P.Y. Siew, K. Schaffner, J. Am. Chem. Soc. 100, 7127 (1978); ibid. 101, 3671 (1979)
170. D.J. Schuster, J. Erkiens, P.S. Engel, M.A. Schexnayder, J. Am. Chem. Soc. 98, 5025 (1976)
171. K.W. Ho, P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. 5725 (1979)
172. Die Verbindungen wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis von Prof. Dr. Szeimies, Org. Chem. Institut, Universität München, zur Verfügung gestellt.
173. Die Verbindungen wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Vogler, Anorg. Chem. Institut, Universität Regensburg zur Verfügung gestellt.

174. E.F. Ullmann, N. Baumann, J. Am. Chem. Soc. 92, 5892 (1970)
175. D.W. Pohl, S.E. Schwarz, V. Irninger, Phys. Rev. Lett. 31, 32 (1973)
176. D.W. Pohl, V. Irninger, Phys. Rev. Lett. 36, 480 (1976)
177. D.W. Pohl, V. Irninger, Phys. Rev. Lett. 43, 143 (1979)
178. D.W. Pohl, Phys. Lett. 77, 53 (1980)
179. D.W. Pohl, IBM J. Res. Develop. 23, 604 (1979)
180. D.G. Miles Jr., P.D. Lamb, K.W. Rhee, Ch. S. Johnson Jr., J. Phys. Chem. 87, 4815 (1983)
181. K.W. Rhee, D.A. Gabriel, Ch.S. Johnson Jr., J. Phys. Chem. 88, 4010 (1984)
182. H. Kim, T. Chang, H. Yu, J. Phys. Chem. 88, 3946 (1984)
183. K.W. Rhee, J. Shibato, A. Barish, D.A. Gabriel Ch.S. Johnson Jr., J. Phys. Chem. 88, 3944 (1984)
184. R. Courant, D. Hilbert, "Methoden der Mathematischen Physik", Springer, Berlin (1968)
185. R.H. Kingston, "Detection of Optical and Infra-red Radiation ", Springer Series in Optical Sciences 10, Springer, Berlin (1978)
186. D.J. Bernays, IBM Research Report, Engineering Technology 19, 1 (1984)
187. S. Patai, Hrsg., "The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivates", Wiley, Chichester (1982)

188. H. Feuer, Hrsg., "The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups", Teil 1, Wiley, New York (1969)
189. K. Koseki, M. Kawabata, M. Arai, T. Yamaoka, Nippon Kagaku Kaishi 2, 329 (1984)
190. J.V. Koleske, Pitture Vernici 62, 40 (1986)
191. L. Peter, G. Vaubel, Chem. Phys. Lett. 18, 531 (1973)
192. T.Y. Chang, Optical Engineering 20, 220 (1981)
193. D.M. Bloom, P.F. Liao, N.P. Economon, Opt. Lett. 2, 58 (1978)
194. N. Tan – no, K. Ohkawara, H. Inaba, Phys. Rev. Lett. 46, 1282 (1981)
195. Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. 20, 378 (1966)
196. J. Feinberg, D. Hemiam, A.R. Tanguay, R.H. Hell – warth, J. Appl. Phys. 51, 1297 (1980)
197. G.K.L. Wong, Y.R. Shen, Phys. Rev. A 10, 1277 (1974)
198. S.D. Durbin, S.M. Arakelian, Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. 47, 1411 (1981)
199. R.A. Fischer, Hrsg., "Optical Phase Conjugation", Academic Press, New York (1983)
200. M. Gehrtz, Unveröffentlichte Ergebnisse
201. F. Hrebabetzky, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung
202. A.S. Davydov, "Theory of Molecular Excitons" Plenum, New York (1971)
203. M. Grover, R. Silbey, J. Chem. Phys. 52, 2009 (1970)

- 204. M.A. Collins, D.P. Craig, Chem. Phys. 54, 305 (1981)
- 205. K.A. Nelson, M.D. Fayer, J. Chem. Phys. 72, 5202 (1980)
- 206. S. DeSilvestri, J.G. Fujimoto, E.P. Ippen, E.B. Gamble Jr., L.R. Williams, K.A. Nelson, Chem. Phys. Lett. 116, 146 (1985)
- 207. K.A. Nelson, D.R. Lutz, M.D. Fayer, L. Madison Phys. Rev. B 24, 3261 (1981)
- 208. R.J.D. Miller, R. Casalegno, K.A. Nelson, M.D. Fayer, Chem. Phys. 72, 371 (1982)
- 209. D. Forrest, B.G. Gowenlock, J. Pfab, Perkin II, J.C.S., 576 (1978)
- 210. D. Forrest, B.G. Gowenlock, J. Pfab, Perkin II, J.C.S., 12 (1977)
- 211. P.J. Carmichael, B.G. Gowenlock, C.A.F. Johnson, Perkin II, J.C.S., 1853 (1973)
- 212. V. v. Keussler, W. Lüttke, Z. Elektrochem., 63, 614 (1959)
- 213. K.D. Anderson, C.J. Crumpler, D.L. Hammick, J. Chem. Soc., 1679 (1935)
- 214. S. Mitchell, K. Schwarzenwald, G.K. Simpson, J. Chem. Soc., 602 (1941)
- 215. D.L. Hammick, M.W. Lister, J. Chem. Soc., 489 (1937)
- 216. C.M. Keary, B.G. Gowenlock, J. Pfab, Perkin II, J.C.S., 242 (1977)
- 217. J. Mason, J. Chem. Soc., 3904 (1957)
- 218. R.P. Müller, M. Shigeo, M. Nonella, J.R. Huber, Helv.

- Chim. Act. 67, 953 (1984)
219. R.P. Mueller, J.R. Huber, Rev. Chem. Intermed. 5, 423 (1984)
220. M. Tanaka, J. Tanaka, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 776 (1966)
221. K. Buhle, U.P. Wild, G. Wagniere, Tetrahedron 32, 467 (1976)
222. J.A. Barltrop, N.J. Bunce, J. Chem. Soc., 1467 (1968)
223. A. Mackor, Th.A.J.W. Wajer, Th.J. de Boer, J.D.W. von Voorst, Tetrahedron Lett. 19, 2115 (1966)
224. H.W. Heine, G.J. Blosik, G.B. Lowrie, Tetrahedron Lett. 46, 4801 (1968)
225. M. Perkins, J. Chem. Soc., Spec. Publ., 24, 97 (1970)
226. M. Perkins, J. Adv. Phys. Org. Chem. 17, 1 (1980)
227. J. Thiele, Ber. 27, 454 (1894)
228. G.J. Mulder, F.F. Kadlubar, J.B. Mays, J.A. Hinson, Molec. Pharmacol. 26, 342 (1984)
229. G. Wedler, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim (1982)
230. R. Vieweg, Hrsg., D. Braun, Hrsg., "Kunststoff - Handbuch" Band 1, Carl Hanser, München (1975)
231. F. Lohse, H. Zweifel, Veröffentlichung in Vorbereitung
232. H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York (1967)
233. A. May, Y. Tanaka, "Epoxy Resins, Chemistry and

Technology", Marcel Dekker Inc., New York (1973)

- 234. H. Lee, K. Neville in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Band 6, Interscience, New York (1967)
- 235. K. Ivin, T. Saegusa, "Ring - Opening Polymerization" Band 1, Elsevier Applied Science, London (1984)
- 236. G.E. Green, B.P. Stark, S.A. Zahir, J. Macromol. Sci. Revs., Makromol. Chem. C21, 187 (1982)
- 237. J. Finter, Z. Haniotis, F. Lohse, H. Zweifel, Angew. Makromol. Chem. 133, 147 (1985)
- 238. J.V. Crivello in "Curing, Science and Technology", S.J. Pappas, Hrsg., Techn. Marketing Corp., Stamford (1978)
- 239. J.V. Crivello in "Developments in Polymer Photochemistry 2", N.S. Allen, Hrsg., Applied Science, London (1981)
- 240. G. Smets, A. Aersts, J. Van Erum, Polymer J. 12, 539 (1980)
- 241. W.C. Perkins, J. Rad. Curing 8, 16 (1981)
- 242. S.P. Pappas, B.C. Pappas, L.R. Gatechair, J.H. Jilek in "Photochemistry and Photophysics in Polymers", Elsevier, London (1984)
- 243. J. Crivello in "Advances in Polymer Science", Springer Series 62, Springer, Heidelberg (1984)
- 244. F. Lohse, H. Zweifel, Private Mitteilung
- 245. S.I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng. 18, 387 (1974)
- 246. S.I. Schlesinger, Polym. Eng. and Sci. 14, 513 (1974)

- 247. J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *Macromolecules* 10, 1307 (1977)
- 248. J.V. Crivello, *Chemtech.* 10, 624 (1980)
- 249. J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* 17, 3845 (1979)
- 250. J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* 18, 2697 (1980)
- 251. W.R. Watt, H.T. Hoffmann, H. Pobiner, L.J. Schkolnik, L.S. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* 22, 1789 (1984)
- 252. G.E. Green, E. Irving, *Europ. Patent* 035969 (1981)
- 253. J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* 18, 1021 (1980)
- 254. J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* 17, 1047 (1979)
- 255. V.W. Strohmeier, C. Barbeau, *Makromol. Chem.* 81, 86 (1965)
- 256. K. Kaeriyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* 14, 1547 (1976)
- 257. F. Lohse, K. Meier, H. Zweifel, *Proceedings of the 11th International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athenes* (1985)
- 258. K. Meier, H. Zweifel, *J. Rad. Curing*, im Druck
- 259. Tokyo Shibaura Denki KK, *Jap. Patent* 59043018 (1982)
- 260. J. Berger, F. Lohse, *J. Polym. Sci, Polym. Letter Edn.* 23, 227 (1985)
- 261. K. Meier, G. Rhis, *Angew. Chem.*, im Druck
- 262. G.N. Babu, P.K. Dahl, M.S. Ramakrishna, *J. Polym. Sci,*

- Polym. Chem. Edn. 19 1581 (1982)
263. W.E. Lee, J.G. Calvert, E.W. Malmberg, J. Am. Chem. Soc. 83, 1928 (1961)
264. P. Manyà, A. Sekera, P. Rumpf, Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 286 (1971)
265. "Organikum", Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1968)
266. H. Beyer, W. Walter, "Lehrbuch der Organischen Chemie", S. Hirzel, Stuttgart (1981)
267. Macromolecular Synthesis 4, 117 (1972)
268. H. Ito, C.G. Wilson, Polym. Eng. and Sci. 23, 1013 (1983)
269. R. Steinsträßer, L. Pohl, Angew. Chem. 85, 706 (1973)
270. G. Meier, E. Sackmann, J.G. Grabmeier, "Applications of Liquid Crystals", 9, Springer, New York (1975)
271. Consortium für Elektrochemische Industrie, EP 0060335 (1981)
272. F.H. Kreuzer, Freiburger Arbeitstagung: "Flüssig - kristalle" (1981)
273. H. Finkelmann, G. Rehage in "Advances in Polymer Science" 60/61, Springer, Berlin (1984)
274. J.S. Dave, P.R. Patel, Molec. Cryst. 2, 103 (1966)
275. G.W. Gray, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 7, 127 (1969)
276. W.H. de Jen, J. v. d. Veen, W.J.A. Goosens, Solid State Commun. 12, 405 (1973)
277. M. Eich, J.H. Wendorff, V. Reck, H. Ringsdorf, Ver - öffentlichung in Vorbereitung

- 278. P.J. Wagner, Topics in Curr. Chem. 66, 1 (1976)
- 279. J. Pinsl, M. Gehrtz, Chr. Bräuchle, J. Phys Chem. 90, 6754 (1986)
- 280. F.W. Deeg, J. Pinsl, Chr. Bräuchle in "Photoreaktive Festkörper, Wahlverlag, Karlsruhe (1984)
- 281. J. Pinsl, F.W. Deeg, Chr. Bräuchle, Appl. Phys. B 40, 77 (1986)
- 282. J. Pinsl, M. Gehrtz, A. Reggel, Chr. Bräuchle, J. Am. Chem. Soc., zur Veröffentlichung angenommen
- 283. J. Pinsl, Chr. Bräuchle, Veröffentlichung in Vorbereitung
- 284. J. Pinsl, Chr. Bräuchle, F.H. Kreuzer, J. Molec. Electron., im Druck

Lebenslauf

21. 9. 1955	Geburt in Steinhöring
1961 – 1966	Volksschule Obing
1966 – 1975	Gymnasium Wasserburg
Juni 1975	Reifeprüfung
1975 – 1976	Studium der Holztechnik an der Fachhochschule Rosenheim
1976 – 1982	Chemiestudium an der Ludwig – Maximilians – Universität München
April 1979	Diplom – Vorprüfung
November 1981	Diplom – Hauptprüfung
Jan. 1982 – Jan. 1983	Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Voit – länder am Institut für Physikalische Chemie der Universität München
seit Mai 1983	Bearbeitung des vorliegenden Themas am Institut für Physikalische Chemie der Universität München
seit Mai 1983	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie der Universität München

